45 p 1983
Tefj
2
F1509/c
BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
1984 MAJ 2 4

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE

TOMUL XLV ANUL 1983

COMITETUL DE REDACŢIE

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratleltár
249/1957

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*
MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct) ; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente* ; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România ; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan* ; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar ştiinţific) ; Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu* ; Prof. dr. docent *Felicia Cornea* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu* ; Prof. dr. docent *Traian Demian* ; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan* ; Prof. dr ing. *Octavian Floarea* ; Prof. dr. ing. *Julieta Florea* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru* ; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald* ; Prof. dr. *Ion Grădişteanu* ; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan* : Prof. dr. ing. *Moise Ienciu* ; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu* ; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu* ; Prof. ing. *Jean Moncea* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleţ* ; Prof. dr. docent *Florea Oprea* ; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean* ; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu* ; Prof. dr. ing. *Ion Popescu* ; Prof. dr. ing. *Mircea Postelnicescu* ; Conf. dr. ing. *Mircea Radeş* ; Conf. dr. ing. *Sorin Roşca* ; Prof. dr. ing. *George Rulea* ; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru* ; Prof. dr. *Octavian Stănăşilă* ; Prof. dr. ing. *Voicu Tache* ; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu* ; Prof. dr. docent *Andrei Ţugulea* ; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu* ; Prof. dr. docent *Rodica Vîlcu*.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848
BME KÖZPONTI KÖNYVTÁRA FOLYÓIRAT OSZTÁLY
1509C

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti.
Splaiul Independenţei 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuţa poştală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest ROMANIA

Sumar

O. Iordache, S. Corbu
Metode de aproximare stocastică de tip „sus-jos" (l.engleză) 3

Cornelia Moţoc, R. Mitroi, Marilena Dijmărescu
Testarea nedistructivă a plachetelor semiconductoare prin metoda cristalelor lichide nematice 9

Paraschiva Volatie, E. Tomescu
Metoda de calcul pentru mărimile termodinamice de exces (l. engleză) 15

Rodica Vîlcu, Ingrid Ionescu—Bujor, Mihaela Olteanu, Ioana Demetrescu
Caracterizarea copolimerului acrilamidă — anhidridă maleică din date de D.S.C. 21

E. Segal, Ecaterina Safarica
Cinetica neizotermă a unor descompuneri în sistem solid-gaz 25

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian
Studiul comparativ al reacţiilor de hidroliză acidă şi alcalină a acetatului şi propionatului de n-butil în apă-dimetilsulfoxid 37

D. Constantinescu, D. Macedon, T. Mărunţelu
Distribuţia curentului în reactoare electrochimice 42

Sz. Lanyi, Cristina Hajdu, Irina Constantinescu, A. Verestoy, I. Constantinescu
Procedeu pentru epurarea apelor pe platformele chimice care prelucrează minereuri de sulf şi fosfor 49

Rodica Cătuneanu, Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Ligia Stoica
Consideraţii asupra calităţii depunerilor electrice de aliaje ternare Cu—Sn—Pb în fabricarea cuzineţilor 54

Maria Preda, Virginia Burghelea, I. Gheorghe
Agregat din cenuşa de termocentrală (l. germană) 61

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu
Determinarea spectrofotometrică a wolframului cu reactivi polifenolici 72

Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu, I. Sebe
Combinaţii complexe ale cromului cu aminoalcooli 79

F. Urseanu, D. Popescu, Mirela Popa, Veronica Moise
Sinteza acidului 5-iodantranilic şi a unor coloranţi derivaţi 86

C. Bendic, L. Virag
Reactivitatea în stare excitată a nitro-difenileterilor substituiţi I. 2.—clor—4—nitro—difenileter 91

Luminiţa Vlădescu
Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni pentru eliminarea interferenţelor la determinarea spectrofotometrică a fierului din hidroxizii de siliciu de precipitare 97

Summary

O. Iordache, S. Corbu
Stochastic Approximation Using „up and down" Methods 3

Cornelia Moţoc, R. Mitroi, Marilena Dijmărescu
Nondestructive Testing of Silicon Slices by Nematic Liquid Crystal Technique . 9

Paraschiva Volatie, E. Tomescu
Computing Method for Excess Thermodynamic Quantities 15

Rodica Vîlcu, Ingrid Ionescu—Bujor, Mihaela Olţeanu, Ioana Demetrescu
Termal Behaviour of Copolymer Acrylamide—Maleic Anhydride (DSC data) . . 21

E. Segal, Ecaterina Safarica
Nonisothermal Kinetics of Some Solid-Gas Decompositions 25

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian
A Comparative Study of the Acide and Alcaline Hydrolise of n-Butyl Acetate and Propionate in Water-Dimethylsulphoxide 37

D. Constantinescu, D. Macedon, T. Măruntelu
Current Distribution in Electrochemical Reactors 42

Sz. Lanyi, Cristina Hajdu, Irina Constantinescu, A. Verestoy, I. Constantinescu
The Proceeding of the Purification of Water from the Chemical Plants which Manufacture the Sulphur and Phosphorous Rocks 49

Rodica Cătuneanu, Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Ligia Stoica
A Qualitative Study on Electrochemical Deposits of Ternary Alloys Cu-Sn-Pb in Bearing Production 54

Maria Preda, Virginia Burghelea, I. Gheorghe
Aggregate of Thermoelectric Power Station Ashes 61

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu
The Spectrophotometric Determination of W(VI) with Polyphenolic Reagents 72

Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu, I. Sebe
Cr(III) Coordination Compounds with Aminoalcohols and Ethylenediamine . . 79

F. Urseanu, D. Popescu, Mirela Popa, Veronica Moise
Syntheses of 5-iodoanthranilic Acid and of Some Derivate Dyes 86

C. Bendic, L. Virag
Reactivity in Excited State of Substituted Nitrodiphenyl Ethers I. —2—Chloro—4—Nitro —Diphenylether 91

Luminiţa Vlădescu
Utilization of Ion Exchange Resins for the Elimination of Interferences in Spectrophotometric Determination of Iron in Silicium Hydroxide 97

C.Z.: 519.85

STOCHASTIC APPROXIMATION „UP AND DOWN" METHODS

O. IORDACHE, S. CORBU*

Some stochastic approximation methods of the up and down type are exposed here using the polystochastic framework. A quadratic model is examined using a Heun type equation. Special interest is accorded to adaptive and dilemmatic models.

Introduction

Recursive algoritms of the stochastic approximation type occur frequently in stochastic and adaptive control, optimization theory and in statistical estimation theory [1—4].

The up and down method is of use in fields where it is desirable to estimate a critical measurement for some response. Typically let us consider an experiment at level x_{n-1} and tests for a response.

If there is a response $y(x_{n-1}) = 1$ one proceeds down a fixed amount b to $x_n = x_{n-1} - b$. If there is a response $y(x_{n-1}) = 0$ one goes up to $x_n = x_{n-1} + b$. Such a rule traces out a sequence of trials on the fixed levels chosen. As instance let us consider a chemical reaction process conditionned on a parameter x, say a rate of flow of a component. We assume that the response of the system is either"1" if the reaction is initiated or "0" if no reaction occur. The problem is to estimate the critical level of the reaction.

The polystochastic structure

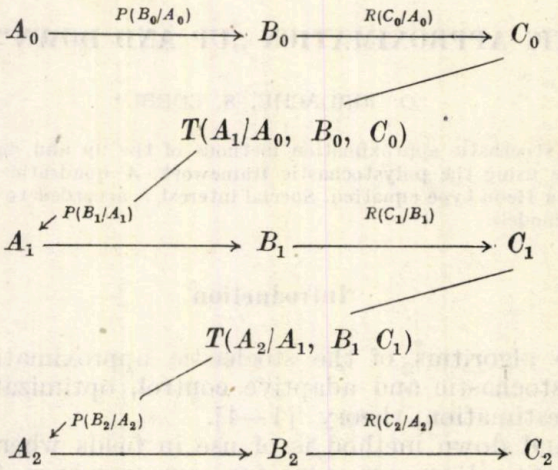
The method is examined here using a new type of discrete stochastic models.

The modelling method describe processes in which the system change a mode of evolution of some type according to the rules given by a connection stochastic process. Next, in the same manner the connection process is changed at random according to another stochastic process and so on.

Such a hierarchy of stochastic or deterministic processes is called a polystochastic process [5]. Let us denote by A_n, B_n, C_n the values of the random variables corresponding to the process A, B, C of the hierarchy in the n-step. We consider also the transition probabilities relating the different values of this variables. For example $P:A \to B$ where $P(B_n/A_n)$ is a probability on B, $R : B \to C$ where $R(C_n/B_n)$ is a probability on C and so on. The occurence of A_n, B_n, C_n, ... effects a change from A_n to A_{n+1} according to $T : A \times B \times C \to A$, where $T(A_{n+1}/A_n, B_n, C_n)$

* Lecturer, Chemical Engineering Dept ; Assistant, Mathematics Dept.

is a probability of transition on A. Such a polystochastic process may be illustrated by the following diagram



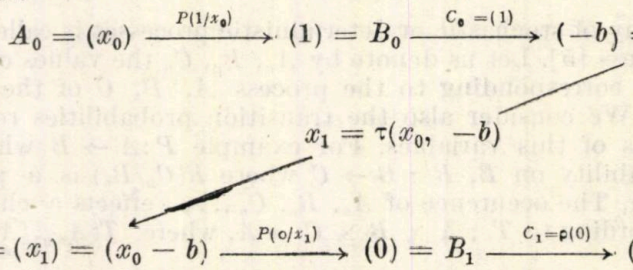
Various other combination of the component processes and of the transition probabilities are possible for a given phenomena. As instance we can imagine $R : A \times B \to C$ or $T : C \to A$ etc.
Some of probabilities relating various random variables may be restricted to operators if the connection of variables is a deterministic one.
In this case we use the notations π, ρ, $\tau \ldots$ insted of P, R, $T, \ldots$
We have in such a situation: $B_n = \pi(A_n)$, $C_n = \rho(B_n)$, $A_{n+1} = \tau(A_n,\ B_n,\ C_n)$.
We can also imagine as instance: $C_n = \rho(A_n,\ A_n)$, $A_{n+1} = \tau(C_n)$ etc.

Let us observe that the states corresponding to the same time step are indicated in the diagram by horizontal lines while the states corresponding to different time steps are placed on collumn.

Other special cases of this general model are to be found in [6].

Let us denote by $F(x)$ the probability of a "1" response in the experiment considered in the introductory paragraf that is $P(y(x) = 1) = F(x)$.

We are in fact faced with a polystochastic process characterized by te diagram:



Here $A = \{x_n\}_n$ denotes the levels of experiment, $B = \{0,\ 1\}$ the set of the system responses, $C = \{-b,\ b\}$ the level jumps.

Initially an experiment is performed at the level x_0. With probability $P(1/x_0)$ the response "1" occur. Consequently a jump $(-b)$ is available and the new level is $x_1 = x_0 - b$. Next a "0" response appear with probability $P(0/x_1)$, the corresponding jump is $(+b)$ and so on. In the presented here case,

$$P(y(x_n)/x_n) = \begin{cases} F(x_n), & \text{if } y(x_n) = 1 \\ 1 - F(x_n), & \text{if } y(x_n) = 0 \end{cases}$$

$$z_n = \rho(y(x_n)) = \begin{cases} -b, & \text{if } y(x_n) = 1 \\ +b, & \text{if } y(x_n) = 0 \end{cases}$$

$$x_{n+1} = \tau(x_n, z_n) = x_n + z_n$$

The quadratic model.

Let us consider that there are h levels of experimentation and that the probability of a "1" response at the level j is $(j/h)^2$. Therefore the probability of the next experiment being done at the $(j-1)$ level is $(j/h)^2$ while the probability of its being performed at the level $(j+1)$ is $1-(j/h)^2$

The experiment is thus associated to a Markov chain in which the transition probabilities are

$$p_{j,j+1} = 1 - (j/h)^2; \quad p_{j,j-1} = (j/h)^2 \tag{1}$$

Let us observe that $p_{0,1} = 1$ and $p_{h,h-1} = 1$ that is 0 and h are reflectant boundaries.

Denoting by $u(j, n)$ the probability that the experiment n (in the n step) is at the level j then the Chapman-Kolmogorov became

$$u(j, n) = [1 - ((j-1)/h)^2]u(j-1, n-1) + ((j+1)/h)^2 u(j+1, n-1) \tag{2}$$

We are faced in fact with a repartition $F(x) = x^2/h^2$, $0 \leqslant x \leqslant h$.
Such a rule is suggested by some experiments in which the probability of a response "1" at the level x is proportional to x. (see Wasan [1])
The transition matrix corresponding to the Markov chain is:

$$P = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \ldots 0 & 0 \\ (1/h)^2 & 0 & 1-(1/h)^2 & 0 & 0 \ldots 0 & 0 \\ 0 & (2/h)^2 & 0 & 1-(2/h)^2 & 0 \ldots 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3/h)^2 & 0 & 1-(3/h)^2 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \; 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{3}$$

Following Kac [7] we shall obtain the eigenvalues of P and the corresponding left and right eigenvectors. The left eigenvectors $u' = (u_0, u_1 \ldots, u_h)$ satisfy $u'P = \lambda u'$ that is

$$u_1/h^2 = \lambda u_0; \quad (2/h)^2 u_2 + (h/h)^2 u_0 = \lambda u_1; \quad (3/h)^2 u_3 + \frac{h^2 - 1}{h^2} u_1 = \lambda u_2, \ldots$$

$$u_{h-1}/h^2 = \lambda u_h. \tag{4}$$

If we introduce the polynomial $u(z) = \sum_{j=0}^{h} u_j z^j$ the system (2) can be written as :

$$\sum_{j=0}^{h} j^2 u_j z^{j-1} + \sum_{j=0}^{h} (h^2 - j^2) u_j z^{j+1} = h^2 \lambda u(z) \tag{5}$$

or equivalently :

$$z(1 - z^2)u''(z) + (1 - z^2)u'(z) + h^2(z - \lambda)u(z) = 0 \tag{6}$$

This is a Fuchsian equation of the Heun type.

The eigenvalues λ are obtained by imposing the condition that $u(z)$ is a polynomial of degree h in z. This condition give us also all values of u_j, $o \leqslant j \leqslant h$. Such methods have been developped by Iordache and Corbu [8] using the Lambe and Ward [9] results about the Heun polynomials. A direct study of the eigenvalues of the matrix P is also possible. Let us take as instance $h = 2a$ (a is integer). The characteristic polynomial of P is

$$\lambda^{2a+1} + p_1 \lambda^{2a} + p_2 \lambda^{2a-1} + \ldots + p_n = 0 \tag{7}$$

where $p_1 = \mathrm{Tr}(P) = 0$

$$p_2 = \sum_{j=0}^{2a-1} \begin{vmatrix} 0 & 1 - (j/2a)^2 \\ (j + 1/2a)^2 & 0 \end{vmatrix} = \sum_{i=0}^{2a-1} (1 - (j/2a)^2)(j + 1/2a)^2$$

$$p_3 = \sum_{j=0}^{2a-1} \begin{vmatrix} 0 & 1 - (j/2a)^2 & 0 \\ (j + 1/2a)^2 & 0 & 1 - (j + 1/2a)^2 \\ 0 & (j + 2/2a)^2 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

and so on.

It is easy to show by direct calculations that $p_1 = p_3 = p_5 = \ldots = 0$ Therefore $\lambda = 0$ is an eigenvalue while the other eigenvalues are symmetrical. It is easy to show that the eigenvalues are different.
As instance we can use the observation that any matrix of the type $P - 1$ has distinct, negatifs or nulls eigenvalues (Belmann [10] p. 330).
Therefore P has distinct eigenvalues. This agree with the well-known result that $|\lambda| \leqslant 1$. Some numerically obtained values of λ are presented in the sequel.

$$h = 3,\ \lambda = \pm 1.,\quad h = 5,\ \lambda = \pm 1,\ \pm 0.572,\ \pm 0.235,\ 0.$$

$$h = 7,\ \lambda = \pm 1.,\ \pm 0.671,\ \pm 0.390,\ \pm 0.164,\ 0.$$

$$h = 9,\ \lambda = \pm 1.,\ \pm 0.733,\ \pm 0.496,\ \pm 0.292,\ \pm 0.124,\ 0.$$

Because P is a finite stochastic matrix and the corresponding chain has only an essential set it results that $\lambda = 1$ is a simple eigenvalue. Consequently there is a unique stationary distribution. We can obtain this letting $\lambda = 1$ in (5)

$$z(1 + z)\, u''(z) + (1 + z)u'(z) - h^2 u(z) = 0 \tag{8}$$

The equation (8) can be identified by slighty modification with the standard form of the hypergeometric equation. The general solution of (8)

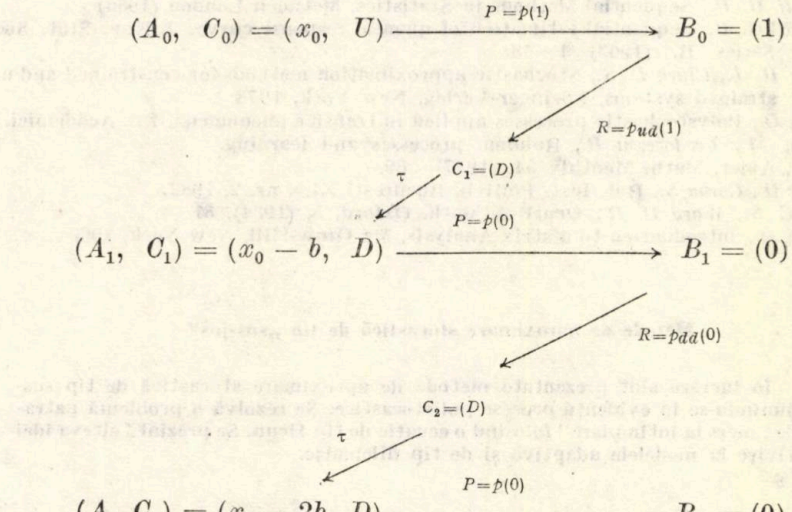
is $u(z) = c \cdot F(-h, h, 1, -z)$ where c is an arbitrary constant. Because $u(1) = \sum_{j=0}^{h} u_j = 1$ it results that $c = 1/F(-h, h, 1, -1)$. Hence the solution of (6) is

$$u(z) = [F(-h, h, 1, -1)]^{-1}[1 + h^2/1! \cdot z - h^2(1 - h^2)/(2!)^2 \cdot z^2 + h^2(1 - h^2)(4 - h^2)/(3!) \cdot z^3 - h^2(1 - h^2)(4 - h^2)(9 - h^2)/(4!)^2 \cdot z^4 + \ldots] \tag{9}$$

The polynomial (9) give us the values of u_j that is of the unique stationary distribution. Remember that in the Kac work [7] (see also Wasan) a stationary binominal distribution is obtained. For small value of h the two stationary repartition differs essentially.

An adaptive model

In the sequel an adaptive method is presented. We use a fixed series of equally spaced levels. After each trial three directions of movement up, down and horizontal (repeated observation) at the same level re possible. We denote the directions by U, D, H and by p_{lk} the probabiliy of transition from l to k, l, $k \in \{U, D, H\}$. Evidently p_{lk} must e conditioned on the result of the experiment. Let us denote by $A = \{x_n\}$ level of experiment, *by* $B = \{0,1\}$ the possible results and by $C = \{U, D, H\}$ the possible directions. In this case the polystochastic structure of the process may be illustrated by the diagram:



$$P(B_n/A_n, C_n) = p(B_n)$$

$$R(C_{n+1}/A_n, C_n, B_n) = p_{C_n, C_{n+1}}(B_n)$$

$$(A_{n+1}, C_{n+1}) = \tau(A_n, C_n, C_{n+1}), \text{ where } A_{n+1} = \begin{cases} A_n - b & \text{if } C_n = D \\ A_n + b & \text{if } C_n = U \\ A_n & \text{if } C_n = H \end{cases}$$

In this case the system start from x_0 the last performed jump being in the upward direction. Whith probability $p(1)$ the response of the system is "1". Conditionned on this a transition from U to D direction with probability $p_{ud}(1)$ appear. Consequently the system arrive in $x_0 - b$ their last jump being of the downward type. Next with probability $p(0)$ the system give a "0" response and so on.

The dilemmatic model

Let us consider now a method in which at every change of responses a decision concerning the forward or backward evolution of the process is taken, based as instance on the proportion q of positive responses in previous experiments. If $q_1 < q < q_u$ the decision is forward (F) while if $q > q_u$ or $q < q_1$ the decision is backward (B). The forward decision seems that we have the level spacing and the process is continued. The backward decision seems that the process come back a temporal step and the sequence is restarted according to the conditions at this step. The study of the convergence using the general framework of the random systems with complete connections [6] as well as a selection of strategies by computer simulation are now in progress.

REFERENCES

1. *Wasan M. T.*, Stochastic Approximation, Cambridge Univ. Press, 1969
2. *Wetherhill G. B.*, Sequential Methods in Statistics. Methuen London (1966)
3. *Wetherhill G. B.*, Sequential estimation of quantal response curve, J. Roy. Stat. Soc. 25. Series B, (1963) 1–48
4. *Kushner H. J., Clark D. S.*, Stochastic approximation methods for constrained and unconstrained systems, Springer-Verlag, New York, 1978.
5. *Iordache O.*, Polystochastic processes applied in transfer phenomena, Ed. Academiei, 1981.
6. *Iosifescu M., Teodorescu R.*, Random processes and learning.
7. *Kac M.*, Amer, Math. Monthly 54, (1947) 369.
8. *Iordache O., Corbu S.*, Bul. Inst. Politeh. Bucureşti XLN nr. 2, 1982.
9. *Lambe C. S., Ward D. R.*, Quart J. Math. Oxford, 5, (1934), 81
10. *Bellman R.*, Introduction to Matrix Analysis, Mc Graw-Hill, New York, 1960

Metode de aproximare stocastică de tip „sus-jos"

În lucrare sînt prezentate metode de aproximare stocastică de tip sus-jos, punîndu-se în evidenţă procese polistocastice. Se rezolvă o problemă patratică de „mers la întîmplare" folosind o ecuaţie de tip Heun. Se prezintă cîteva idei cu privire la modelele adaptive şi de tip dilematic.

C.Z.: 532.783: 537.311.33

TESTAREA NEDISTRUCTIVĂ A PLACHETELOR SEMICONDUCTOARE PRIN METODA CRISTALELOR LICHIDE NEMATICE

CORNELIA MOȚOC, R. MITROI, MARILENA DIJMĂRESCU*.

Metoda cristalelor lichide a fost aplicată pentru studierea defectelor în bioxidul de siliciu, obținut prin metode standard pe plachete de siliciu de tip *n*. Densitatea de defecte s-a determinat în funcție de timp și de cîmpul electric static. S-a arătat că densitatea de defecte crește cu cîmpurile electrice aplicate conform relației empirice : $D = D' \exp(E/E)$, unde $D' = 81$ cm^{-2} și descrește cînd se măresc grosimile filmelor de oxid.

Introducere

Controlul defectelor existente în oxizii crescuți prin tehnologie la temperatură înaltă pe plachete semiconductoare este esențial în realizarea unor dispozitive cu bune performanțe, fiabile și cu randament satisfăcător în producție. Determinarea prezenței și naturii imperfecțiunilor se impune a fi efectuat pentru a preîntîmpina chiar din primele etape tehnologice acele deficiențe care conduc la deteriorarea dispozitivelor.

Imperfecțiunile din stratele de oxid pot fi *nelocalizate*, cînd apar datorită particularităților generale ale filmului dielectric sau *localizate*. La rîndul lor defectele localizate pot fi de natură mecanică (fisuri sau tensionări), de natură chimică (abateri de la stoichiometrie) sau de natură electrică (rigiditate dielectrică scăzută). Diferiți contaminanți, cum ar fi praful sau produșii de reacție din atmosfera gazoasă sau din curenții de vapori, care apar în procesul de depunere chimică, pot influența fenomenul de nucleație și procesele de creștere. Ei pot conduce la apariția unor ocluziuni, îngrădămiri, puncte mici sau pinholuri**. Aceste neregularități sînt o sursă posibilă a deteriorărilor ulterioare a dispozitivelor semiconductoare, datorită micșorării locale a rigidității dielectrice.

Din literatura de specialitate se desprinde existența unei vaste investigații în punerea la punct a unor metode cît mai complexe pentru caracterizarea defectelor localizate din filme dielectrice. O sinteză a acestor rezultate a fost prezentată de Kern [1] care a examinat în mod critic particularitățile diferitelor metode, avantajele sau dezavantajele lor, subli-

---

* Prof. dr.; Asistent, catedra Fizică; Cercet., C. C. S. I. T. S. — Băneasa.

** Pinholurile se pot produce și în procesul fotolitografic, dacă fotorezistul protejează incomplet filmul sau dacă soluțiile de atac pătrund prin puncte mici învelișul de fotorezist.

niind totodată că, pentru o completă informare asupra naturii defectelor, este necesar să se folosească simultan mai multe procedee. Una dintre metodele menţionate de Kern este şi cea care se bazează pe utilizarea cristalelor lichide nematice. Ea prezintă avantajul de a fi nedistructivă, rapidă şi economică fapt care a condus la aplicarea ei într-o serie de laboratoare de prestigiu [2, 3].

În lucrare se prezintă rezultatele obţinute în urma aplicării tehnicii nedistructive de testare a plachetelor semiconductoare de siliciu tip *n*, elaborate de către C.C.S-I.T.S. Natura defectelor puse în evidenţă şi evoluţia lor în timp în urma aplicării diferitelor tensiuni electrice este discutată în comparaţie cu date similare obţinute de alţi autori [4—7].

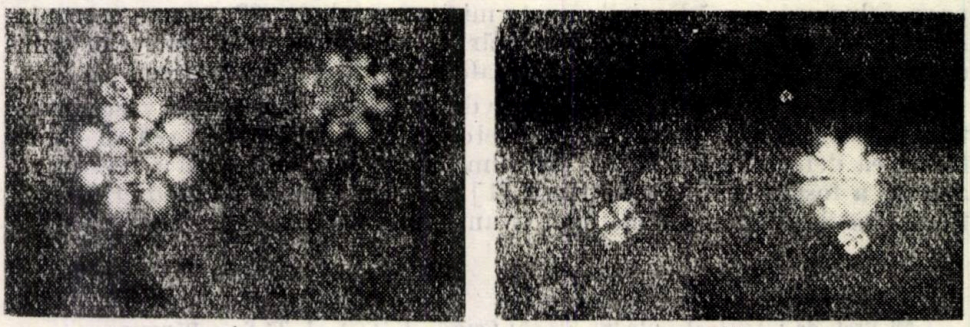
Metoda experimentală

Pe placheta de siliciu de tip *n*, oxidată ca urmare a aplicării unui tratament termic la temperatură înaltă şi pe o placă de sticlă cu o depunere transparentă şi conductoare de SnO_2 se pulverizează un strat subţire de agent de orientare (lecitină în cloroform, 1% procente în greutate). Rolul agentului de orientare este de a face ca moleculele de cristal lichid nematic să se aşeze perpendicular pe suport astfel încît, între polaroizi încrucişaţi, imaginea este complet întunecată. Placheta de siliciu se aşează pe masa microscopului metalografic adaptat pentru studiu în lumină polarizată. Cu o pipetă se pune pe plachetă o picătură de cristal lichid nematic şi se aşează deasupra placa de sticlă acoperită cu SnO_2, astfel încît, în inal, să se realizeze o configuraţie de tip „sandwich".

Datorită alinierii induse de agentul de orientare, sistemul examinat între polaroizi încrucişaţi prezintă o extincţie totală. Dacă se aplică o tensiune electrică apar luminoase acele zone în care există defecte localizate; în aceste regiuni, densitatea de curent electric este suficient de mare astfel încît se produce fenomenul de împrăştiere dinamică a luminii, specific cristalelor nematice cu anizotropie dielectrică negativă.

Rezultate experimentale şi discuţii

Aplicînd pe cristalul lichid (MBBA) o tensiune pozitivă sau negativă pe placa de SnO_2 (15 V) s-au pus în evidenţă defecte de tipul celor prezentate în fig. 1. Ele sînt cunoscute în literatură sub denumirea de defecte



a) b)

Fig. 1. Defecte de tip I pe plachete de siliciu de tip *n*, acoperite cu un strat de oxid: (a) 0,045 μm, (b) 0,056 μm.

de tip I [4, 5]. Acestea sînt imperfecții majore și se datoresc pinholurilor (găuri în oxid sau domenii de defecte înguste cu grosime foarte mică). Dimensiunea lor variază în funcție de grosimea oxidului, iar numărul acestor defecte scade pe măsură ce stratul de oxid crește. De exemplu, la grosimi mai mari de 0,12 μm ele nu au mai apărut pe plachete.

Aplicînd pe stratul de SnO_2 o tensiune pozitivă s-au pus în evidență alte defecte, cunoscute sub denumirea de defecte de tip II. Acestea sînt cu mult mai numeroase decît defectele de tip I și se datoresc prezen-

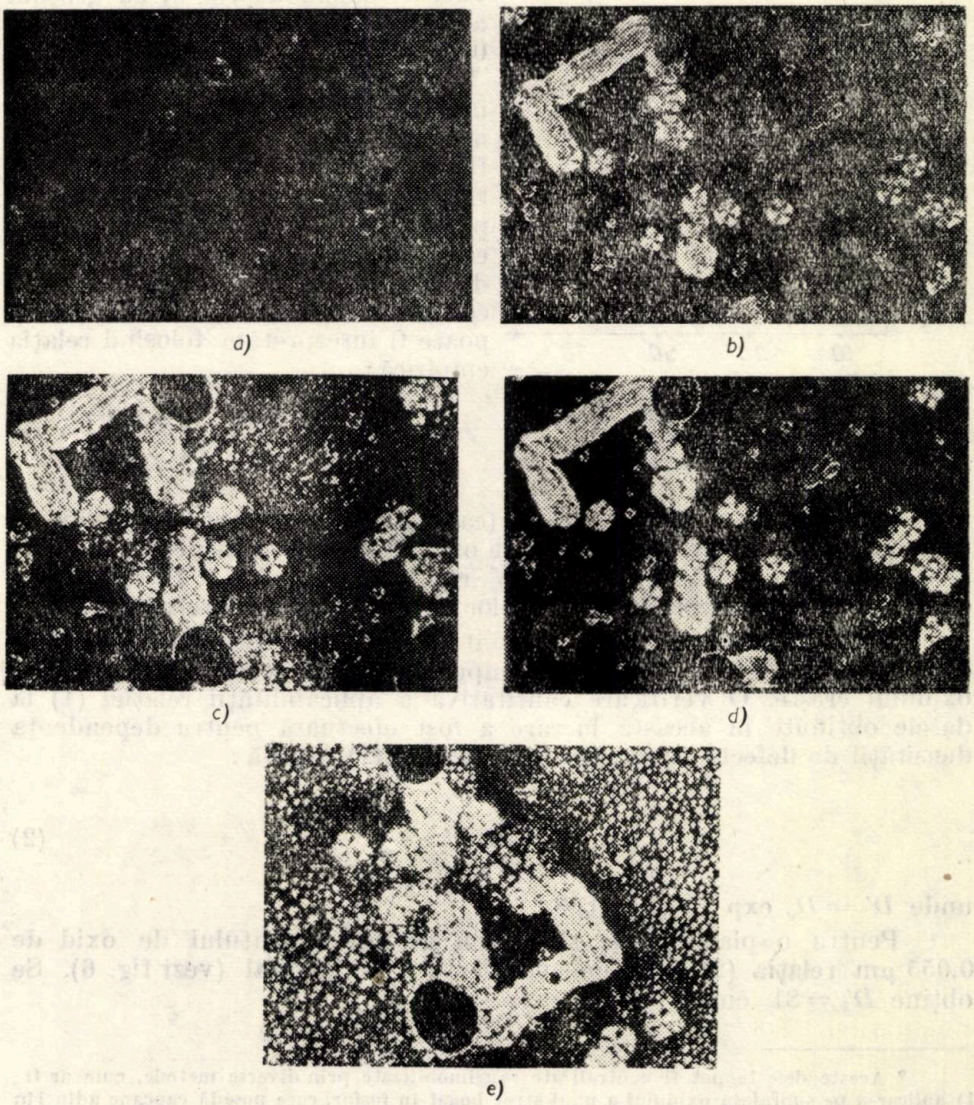


Fig. 2. Evoluția în timp a defectelor de tip II într-o plachetă de siliciu cu grosimea stratului de oxid de 0,045 μm : (a) U = OV, (b) după 10 min, (c) după 20 min (d), după 30 min, (e) după 40 min de la aplicarea tensiunii U = 15 V.

ţei unor contaminanţi mobili, cum ar fi sodiul sau protonul, şi se datoresc tehnologiei adoptate*.

Cînd tensiunea rămîne constantă, numărul de defecte de tip II creşte în timp; acest aspect este ilustrat în fig. 2. Conform fig. 3 densitatea de defecte variază la început liniar în timp, după care apare un proces de saturaţie, în care densitatea rămîne practic constantă. Acest aspect a fost semnalat la toate plachetele examinate de siliciu de tip n, cu grosimi ale stratului de oxid cuprinse între 0,04 μm şi 0,4 μm.

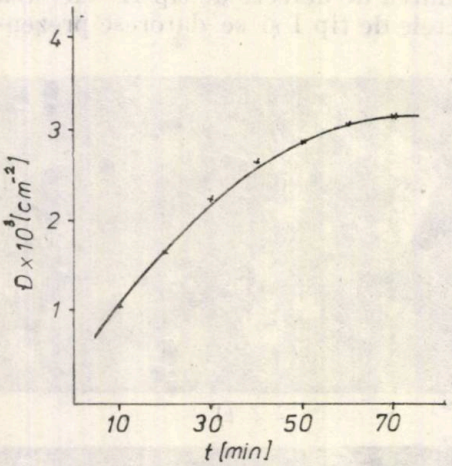


Fig. 3. Densitatea de defecte în funcţie de timp; tensiunea aplicată 15 V grosimea oxidului 0,045 μm.

La o grosime dată, numărul de defecte de tip II creşte cu tensiunea aplicată. Acest efect este ilustrat în fig. 4. Variaţia cu tensiunea a numărului de defecte ilustrată în fig. 5 prezintă o alură exponenţială. Ea este similară unor rezultate obţinute de Beagle [7] pentru strate de oxid cu grosimi mai mici de 0,1 μm şi poate fi interpretată folosind relaţia empirică:

$$D = D_0 \exp\left\{\frac{E}{E_0} - \left(\frac{x_t}{x_0}\right)^{1/2}\right\} \quad (1)$$

unde E este cîmpul efectiv aplicat (care induce turbulenţa electrohidrodinamică) şi x_t grosimea stratului de oxid. Beagle a considerat că $D_0 = 5{,}4 \times 10^4 cm^{-2}$, $E_0 = 1{,}3 \times 10^6$ V cm^{-1} iar $x_0 = 7{,}7 \times 10^{-8}$ m. şi a obţinut o bună concordanţă a datelor experimentale cu relaţia (1).

Rezultatele obţinute de noi sînt conforme cu formula (1) întrucît densitatea de defecte creşte cu cîmpul aplicat şi scade cînd grosimea oxidului creşte. O verificare cantitativă a aplicabilităţii relaţiei (1) la datele obţinute în această lucrare a fost efectuată pentru dependenţa densităţii de defecte de cîmpul aplicat. Din (1) rezultă:

$$\ln D = \ln D' + \frac{E}{E_0} \quad (2)$$

unde $D' = D_0 \exp\ [-(x_t/x_0)]^{1/2}$.

Pentru o plachetă de siliciu cu grosimea stratului de oxid de 0,055 μm relaţia (2) este bine verificată experimental (vezi fig. 6). Se obţine $D' = 81$ cm^{-2}.

* Aceste defecte pot fi neutralizate sau imobilizate prin diverse metode, cum ar fi: 1) aplicarea pe suprafaţa oxidului a unui strat bogat în fosfor, care posedă capcane adînci în care ionii pot fi imobilizaţi sau 2) introducerea unui curent de acid clorhidric gazos în timpul oxidării, pentru a neutraliza ionii de impuritate.

Aplicînd una din aceste metode pentru neutralizarea defectelor, Beagle şi alţii [7] au arătat că densitatea de defecte de tip II poate fi micşorată.

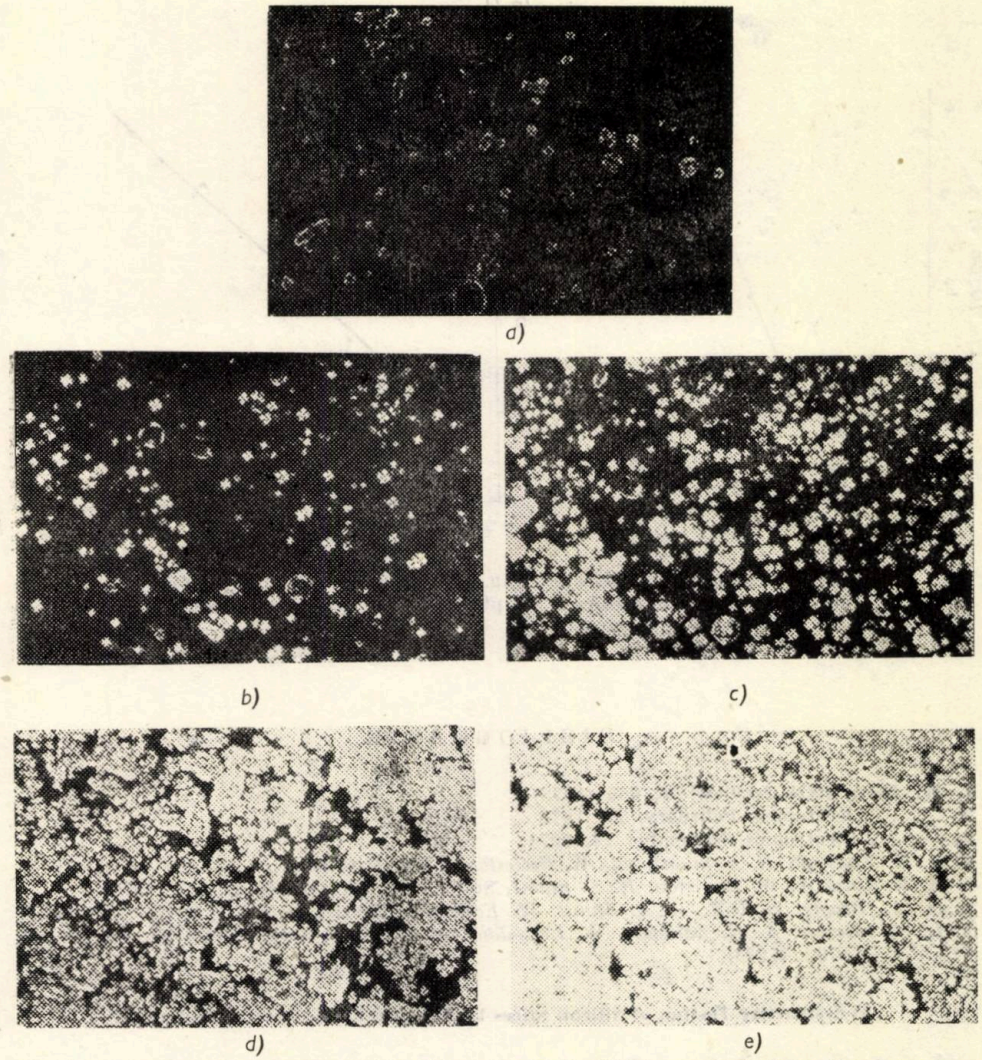


Fig. 4. Variația cu tensiunea aplicată a defectelor de tip II într-un strat de oxid cu grosimea 0,0550 μm : (a) U = OV, (b) U = 10 V, (c) U = 20 V, (d) U = 25 V, (e) U = 30 V.

La plachete cu grosimi ale stratului de oxid cuprinse între 0,12 μm și 0,4 μm densitatea de defecte crește la început liniar cu cîmpul electric, iar în cîmpuri intense atinge o valoare de saturație. Aceste date arată că și în strate de oxid mai groase fenomenele sînt de aceeași natură.

Rezultatele experimentale obținute pe plachete cu strate de oxid avînd grosimi mai mici de 0,1 μm sînt satisfăcător descrise de relația lui Beagle, ceea ce arată că defectele de tip II se datoresc în ambele cazuri acelorași mecanisme. Admițînd că constanta x_0 are aceeași valoare propusă de Beagle, datele experimentale sînt foarte bine fitate, dacă se admite că $D_0 = 1{,}17 \times 10^3$ cm^{-2}.

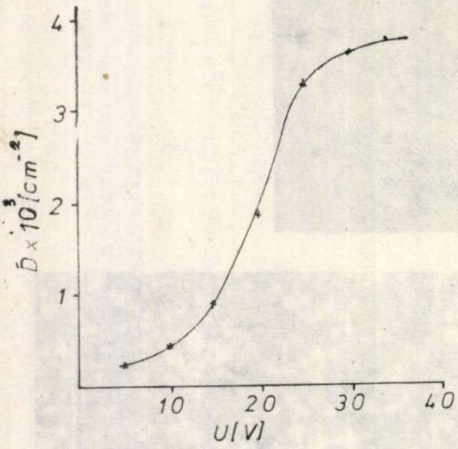


Fig. 5. Variaţia densităţii de defecte de tip II într-o plachetă cu grosimea stratului de oxid de 0,055 μm cu tensiunea aplicată.

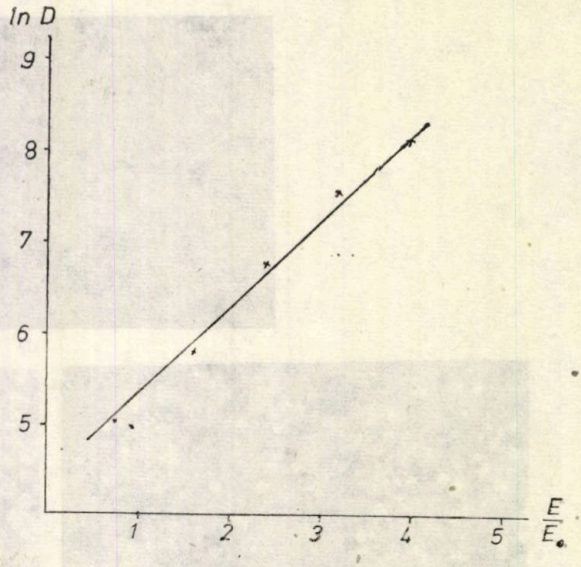


Fig. 6. Verificarea formulei lui Beagle (2) pentru o plachetă cu grosimea stratului de oxid de 0,055 μm.

BIBLIOGRAFIE

1. *W. Kern*, RCA Review *34*, 655 (1973)
2. . . ., Electronics, February, 28, 1972
3. . . . , Electronics, November 14, 1974
4. *A. K. Zaksouk, R. A. Stuart, and W. Eccleston*, J. Electrochem. Soc. 123 (10), 1551 (1976).
5. *A. K. Zaksouk, W. Eccleston, R. A. Stuart*, Solid State Electronics *19*, 133 (1976)
6. *D. A. Beagle, R. Gill, R. A. Stuart, W. Eccleston*, Electronics Lett. *13* (5), 144 (1977).
7. *D. A. Beagle, A. K. Zaksouk, W. Eccleston, R. A. Stuart*, Solid State Electronics *21*, 763 (1978).

Nodestructive Testing of Silicon Slices by Nematic Liquid Crystal Technique.

The liquid crystal technique has been applied for investigating the defects in silicon dioxide obtained using standard techniques on *n* type silicon slices. The defect density is determined as a function of time and applied d. c. electric fields. It was shown that the defect density increases with applied d. c. fields according to the empyrical relationship : $D = D' \exp(E/E_0)$, where $D' = 81\ \text{cm}^{-2}$ and decreases when the film thicknesses are increased.

C.Z.: 536.5/.7

COMPUTING METHOD FOR EXCESS THERMODYNAMIC QUANTITIES

P. VOLATIE, F. TOMESCU*

In this paper is presented a calculus algorithm of the excess thermodynamical quantities for the binary liquides solutions, making measurements of the light scattering.

The thermodynamic study of binary solutions by Rayleigh scattering method is a matter of concern for several researchers — a fact proved by the comparatively great number of papers on this topic [1 — 4].

The calculations required to obtain the excess thermodynamic quantities — the activity coefficients of the solution components and the excess Gibbs free energy — are simple, but laborious, a fact that has determined us to use digital computation methods.

Our concerns in establishing the excess thermodynamic quantities by Rayleigh scattering method [5—6] for aromatic hydrocarbons in polar solvents of an ethylene glycol type are accounted for by the great importance of ethylene glycols in the liquid-liquid extraction processes for oil industry.

According to the light scattering theory [7—10] the diffusing properties of a medium are characterized by the total Rayleigh ratio R_{tot} which is calculated relative to that of benzene R_B from the relation

$$R_{tot} = R_B \frac{I_{sol}}{I_B} \left(\frac{n_{sol}}{n_B} \right)^2 \tag{1}$$

where I_{sol} is the intensity of the light scattered by the sample, I_B scattered by benzene, n_{sol} and n_B — the refractive indices for the sample and benzene, respectively.

The total Rayleigh ratio can also be written as the sum of the Rayleigh ratio corresponding to the isotropic scattering R_{is} and to the anisotropic scattering R_{anis}

$$R_{tot} = R_{is} + R_{anis} \tag{2}$$

If the scattered light intensity is measured for a scattering angle $\theta = \frac{\pi}{2}$ (the angle between the incident beam direction and the obser-

---

* Lecturer, Chair of Physics; Student.

ved direction) the relation between R_{is} and R_{tot} is [9]:

$$R_{is} = R_{tot} \frac{6 - 7\rho}{6 + 6\rho} \tag{3}$$

In the relation (3) ρ represents the depolarization factor

$$\rho = \frac{H_u}{V_u} \tag{4}$$

where H_u and V_u are the Rayleigh ratios for the horizontally and vertically polarized light (considering the incident light nonpolarized and considering the scattering plane definite by the directions of incident and scanttered beams as being horizontal).

In the case of a pure liquid, the isoropic scattering is caused only by the density variations R_d, and hence $R_{is} = R_d$.

In the case of a solution the isotropic scattering contains, besides R_d, an additional term, R_c, due to the concentration fluctuations. Since the density and the concentration fluctuations are not statistically independent [11—12] an interaction term R^* must also be taken into account. Hence for a solution

$$R_{is} = R_d + R_c + R^* \tag{5}$$

where

$$R_d = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} kT\beta_T \left(N \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \right)_T^2 \tag{6}$$

$$R_c = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4} kTV x_1 \left(n_{sol} \frac{\partial n_{sol}}{\partial x_2} \right)^2 \Big/ \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \tag{7}$$

$$R^* = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} kT\beta_T N \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \right)_T x_2 \frac{\partial n_{sol}^2}{\partial x_2} \tag{8}$$

where λ_0 is the wave length of the light radiation in vacuum, k is th Boltzmann constant, T — the temperature, β_T — the coefficient of iso thermal compressibility, V — the molar volume of the solution, x_1 — the molar fraction of component 1, x_2 and μ_2 — the molar fraction and the chemical potential of component 2, respectively.

For an ideal solution

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = \frac{RT}{x_2} \tag{9}$$

where R is the perfect gas constant, while R_c becomes:

$$R_{id} = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4} V x_1 x_2 \left(n_{sol} \frac{\partial n_{sol}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{1}{N_A} \tag{10}$$

N_A being Avogadro's number.

In order to calculate the factor $\left(N \frac{\partial \varepsilon}{\partial N}\right)_T$ the following expression has been adopted

$$\left(N \frac{\partial \varepsilon}{\partial N}\right)_T = \frac{1}{3}(n_{sol}^2 - 1)(n_{sol}^2 + 2)(1 - 0{,}073_4) \tag{11}$$

which includes a correction for the condensed phase [1].

Coumou and Mackor [13] have establisched the following relations for the activity coefficients of the solution components:

$$\ln f_1 = \int_0^{x_2} \frac{1}{x_1}\left(1 - \frac{R_{id}}{R_c}\right) dx_2 \tag{12}$$

$$\ln f_2 = \int_0^{x_1} \frac{1}{x_2}\left(1 - \frac{R_{id}}{R_c}\right) dx_1 \tag{13}$$

where R_c is calculated from the relation (5).

Considering the thermodynamics equations applied to solutions, the excess Gibbs free energy is given by the relation

$$G^E = RT(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2) \tag{14}$$

By calculating the excess Gibbs free energy at various temperatures, the excess entropy S^E and the excess enthalpy H^E can be estimated, according to the relations:

$$S^E = -\frac{\partial G^E}{\partial T} \tag{15}$$

and

$$H^E = G^E + TS^E \tag{16}$$

The isothermal compressibility coefficient β_T of the solution can be calculated according to the relation:

$$\beta_T = \varnothing_1 \beta_{1T} + \varnothing_2 \beta_{2T} \tag{17}$$

where β_{1T} and β_{2T} are the compressibility coefficients for pure substances and $\varnothing_1$ and $\varnothing_2$ are the volume fractions, defined by the relations:

$$\Phi_{ij} = \frac{x_i M_i / d_i}{x_i M_i / d_i + x_j M_j d/_j} \quad i = 1,\ 2;\ j = 2,\ 1 \tag{18}$$

where d_1 and d_2 represent the densities, and M_1 and M_2 the molecular weights for the pure liquids.

MOSZAKI EGYETEM 1848

Due to the fact that the calculation of excess thermodynamic quantities by Rayleigh scattering method is time-consuming, requiring also may numerical integrations of relations (12) and (13), a digital computer has been used [14].

The total Rayleigh ratio and the depolarization factor, ρ have been measured for various concentrations x_2 (in the range $0 \div 1$), at different temperatures T, using the mercury lines with λ wavelengths.

The symbols used in the relations (1) — (18) have been transposed into the programming language:

$R_{tot} = \mathrm{RT(I.\ J,\ K)}$ $\qquad$ $\Phi_1 = \mathrm{F11(I,\ J)}$

$R_B = \mathrm{RB(J,\ K)}$ $\qquad$ $\Phi_2 = \mathrm{FI2(I,\ J)}$

$I_{sol} = \mathrm{SI(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $M_1 = \mathrm{G1}$

$I_B = \mathrm{BI(J,\ K)}$ $\qquad$ $M_2 = \mathrm{G2}$

$n_{sol} = \mathrm{SN(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $R_d = \mathrm{RD(I,\ J,\ K)}$

$n_B = \mathrm{BN(J,\ K)}$ $\qquad$ $R_c = \mathrm{RC(I,\ J,\ K)}$

$R_{is} = \mathrm{RIS(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $V = \mathrm{V(I,\ J)}$

$\rho = \mathrm{RO(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $x_2 = \mathrm{X2(I)}$

$\lambda = \mathrm{LN(K)}$ $\qquad$ $x_1 = (1 - x_2) = \mathrm{X1(I)}$

$T = \mathrm{T(J)}$ $\qquad$ $R_{id} = \mathrm{RID(I,\ J,\ K)}$

$n_{sol} \dfrac{\partial n_{sol}}{\partial x_2} = \mathrm{PAN1(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $d_1 = \mathrm{D1(J)}$

$\qquad$ $\qquad$ $d_2 = \mathrm{D2(J)}$

$\dfrac{\partial n_{sol}^2}{\partial x_2} = \mathrm{PAN2(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $\beta_T = \mathrm{BE(I,\ J)}$

$R^* = \mathrm{RST(I,\ J,\ K)}$ $\qquad$ $\ln f_1 = \mathrm{F1(I,\ J,\ K)}$

$\beta_{1T} = \mathrm{BE1\ (J)}$ $\qquad$ $\ln f_2 = \mathrm{F2(I,\ J,\ K)}$

$\beta_{2T} = \mathrm{BE2(J)}$ $\qquad$ $G^E = \mathrm{GE(I,\ J,\ K)}$

$d = \mathrm{D\ (I,}$

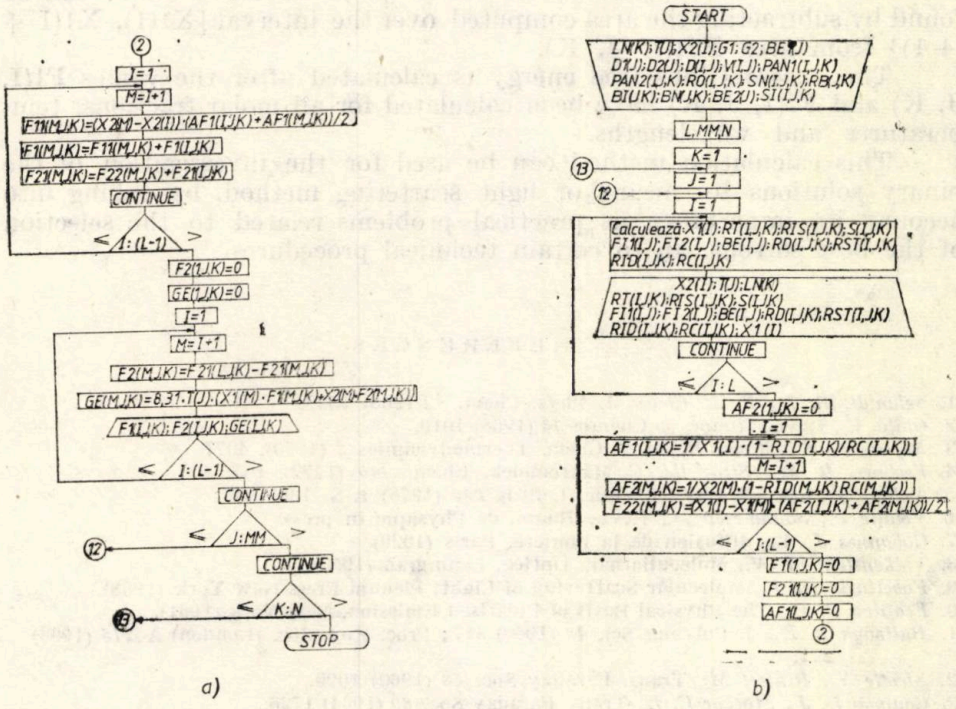
$$\frac{(n_{sol}^2 - 1)(n_{sol}^2 + 2)}{3}(1 - 0{,}073_4) = \mathrm{S(I,\ J,\ K)}$$

The variables I, J, K, in the program represent the indices for the molar fraction X2, temperature T, and wavelenght LN, respectively.

The computer program has been developed in a unitary form, so that the maximum number for L, MM and N of the variables X2, T, and LN could be easily changed, according to the actual working conditon avoiding the use of subroutines, as it is shown by the flowchant of fig. 1.

In order to avoid the possible transcription errors, considering the very great number of input data, we have programmed the computer to display these data in a matrix after having read them.

The program is made up of two distinct parts, namely, a first part during which the intermediary quantities are computed and displayed X1(I), RT(I, J, K), RIS(I, J, K), S(I, J, K), FI1(I, J), FI2(I, J), BE(I, J), RD(I, J, K), RST(I, J, K), RID(I, J, K), RC(I, J, K) by means of the „DO" cycles for I, J, and K.



In the second part of the program F1(I, J, K) and F2(I, J K) are calculated from the relations (12) and (13) by means of the trapezes method [15—16].

Since for the values X1(L) and X2(1) uncertainties may occur in relations (12), and (13), we have initialized:
F1(1, J, K) = 0 for I = 1, and F2(L, J, K) = 0 for I = L.

The functions to be integrated in the relations (12) and (13) were noted with AF1(I, J, K) and AF2(I, J, K) respectively.

Since the value of F1(I, J, K) for the $(I+1)^{st}$ value of X2(I) represents the area limited by [X2(1), X2(I + 1)] and the curve AF1(I, J, K), the area computed by means of the trapezes method in the interval [X2(I), X2(I + 1)] which has been noted by F11(M, J, K) in the flowchart, is summed up with the area computed in the interval [X2(1), X2(I)].

The values of F2(I, J, K) for the $(I+1)^{st}$ value of X1(I) can be found out by subtracting from area F21 (L, J, K), the area calculated in the interval [X1(1), X1(I + 1)], which has been noted with F21(M, J, K) in the flowchart.

In order to find out the values of F2(I, J, K) the following procedure was applied: the area F21(L, J, K) below the curve AF2(I, J, K) over the interval [X1(1), X1(L)], has been calculated, which in the flowchart represents the sum of the areas F22(M, J, K) calculated in the intervals [X1(I), X1(I + 1)].

The value of F2(I, J, K) for the $(I+1)^{st}$ value of X1(I) can be found by subtracting the area computed over the interval [X1(1), X1(I + + 1)] from area F21(I, J, K).

The excess Gibbs free energy is calculated after the values F1(I, J, K) and F2(I, J, K) have been calculated for all molar fractions, temperatures and wavelengths.

This calculation method can be used for the investigation of the binary solutions by means of light scattering method, by taking into account its importance in practical problems related to the selection of the best solvent, an to certain technical procedures.

REFERENCES

1. *Schmidt, R. L., H. L. Clever* J. Phys. Chem. 72(1968) 1529.
2. *Ghiță, C.*, Revue Roum. de Chemie *13* (1968) 1019.
3. *Myers, R. S., Clever, H. L.*, J. Chem. Thermodynamics *2* (1970), 4377.
4. *Fechner, B. M., Strazielle, C.* Makromolek. Chem. *160* (1972), 195.
5. *Volatie P., and all*, Phys. Chemie, Leipzig *259* (1978) 1, S. 139–146.
6. *Volație P., Săndulescu D.*, Revue Roum. de Physique in press.
7. *Cabannes J.*, La diffusion de la lumière, Paris (1929).
8. *Volkenstein M. V.*, Moleculiarnaia Optica, Leningrad (1950).
9. *Fabelinskii L. L.*, Molecular Scattering of Light, Plenum Press New York (1968).
10. *Feofilov P. P.*, The Physical Basis of Polarised Emission, New York (1961).
11. *Bullough R. K.*, J. Polymer Sci. *46* (1960) 517; Proc. Roy. Soc. (London) A *275* (1963) 271.
12. *Sicotte Y., Rinfret M.*, Trans. Faraday Soc. *58* (1962) 1090.
13. *Coumou D. J., Mackor E. L.*, Trans. Faraday Soc. *60* (1964) 1726.
14. *L. Dumitrascu, S. Pătruț, S. Stan.*, Learning Fortran by conversation with the computer. Technical Publishing House-Bucharest (1981).
15. *Nicolescu M., Dinculeanu N., Marcus S.*, Mathematical Analysis, Didactical and Pedagogical Printing House, (1971).
16. *Roșculeț M.*, Mathematical Analysis, Vol. I and II, Didactical and Pedagogical Printing House (1967).

Metodă de calcul pentru mărimile termodinamice de exces

În lucrare se prezintă un algoritm de calcul pentru mărimile termodinamice de exces în cazul soluțiilor lichide binare, pe baza măsurărilor de difuzie a luminii.

C.Z. 678
547. 391. 1
547. 29-312

CARACTERIZAREA COPOLIMERULUI ACRILAMIDĂ-ANHIDRIDĂ MALEICA DIN DATE D.S.C.

RODICA VÎLCU, INGRID IONESCU-BUJOR, MIHAELA OLTEANU, IOANA DEMETRESCU *

S-a urmărit degradarea termică a unui nou copolimer pe bază de acrilamidă preparat în diferite rapoarte de monomeri și în diferiți solvenți. Degradarea termică a fost urmărită prin calorimetrie diferențială (DSC). Datele obținute s-au corelat cu compoziția copolimerului.

Introducere

Influența solventului în care se prepară un copolimer precum și a raportului de amestec asupra proprietăților fizico-chimice a copolimerului este cunoscută în literatura de specialitate [1] și semnalată ca un factor important.

Studiul de față își propune să urmărească comparativ degradarea termică a unui nou copolimer acrilamidă-anhidridă maleică [2] preparat în trei solvenți diferiți și anume benzen, dioxan, metiletilcetonă și în diferite rapoarte de amestec de monomeri, respectiv 6—7 AA : 1AM și 1AA : 1AM.

Partea experimentală

Copolimerizarea acrilamidei cu anhidrida maleică a fost efectuată în prezență de 2,2'-azo-bis-izobutiro-nitril ca inițiator la temperaturi cuprinse între 65°C și temperaturile de fierbere ale solvenților.

Compoziția copolimerilor a fost determinată prin dozarea azotului prin metoda Kjeldahl și prin titrare potențiometrică a grupelor acide. Din rapoartele de reactivitate a rezultat o structură alternantă pentru copolimerul AA : AM(1 : 1) și o structură întîmplătoare pentru copolimerul AA : AM (6—7 : 1).

Masa moleculară medie a fost determinată prin difuzia luminii [3] și prin metoda viscozimetrică în soluție de $NaNO_3$ (0,6 N) la 25°C. Pentru copolimerii alternanți masele medii sînt cuprinse între $1—4 \times 10^4$ iar pentru copolimerii cu conținut mai mare în PAA, între $7—11 \times 10^4$ în funcție de solventul în care au fost preparați. Analiza termică a fost efectuată pe un aparat Perkin-Elmer DSC 2. Probele au fost de greutăți cuprinse între $1{,}8—3.10^{-3}$ g, iar viteza de încălzire 20°/min. S-a lucrat în mediu protejat de argon.

Analiza spectrală în infraroșu a fost efectuată la un spectrofotometru Zeiss-Jena tip UR 10, lucrîndu-se în pastile formate din 2.10^{-3} g substanță de studiat și 0,3 g KBr.

* Prof. dr. doc.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr., catedra Chimie fizică.

Rezultate și discuții

În figurile 1—3 sînt redate spre exemplificare curbele DSC ale poliacrilamidei și ale copolimerilor AA : AM preparați în benzen în diferite rapoarte de monomeri.

Efectele termice (ΔH) corespunzătoare picurilor din curbe au fost calculate cu ajutorul relației

$$\Delta H = \frac{A(\text{mm}^2)\, S \cdot K}{G V_H} \text{ (cal/g)} \qquad (1)$$

unde A este aria în mm^2, G greutatea în mg, V_H viteza de derulare a hîrtiei în mm/minut, S sensibilitatea și K constanta aparatului. K s-a determinat prin măsurarea entalpiei de topire a indiului.

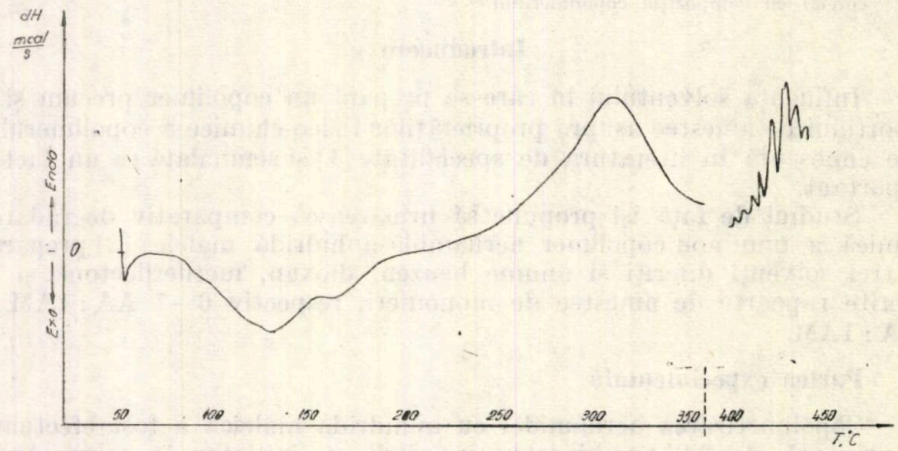


Fig. 1. Curba DSC a poliacrilamidei

În tabelul 1 sînt redate efectele termice calculate conform formulei (1).

Analizînd fig. 1—3 și datele din tabelul 1 se observă că în cazul poliacrilamidei apare un pic exoterm și două picuri endoterme. La copolimerii cu conținut mare în acrilamidă apare un singur pic exoterm și unul endoterm. La copolimerii alternanți apar două picuri exoterme și un pic endoterm. Toți copolimerii prezintă picul endoterm în jur de 420°C, temperatură la care apare și cel de al doilea pic endoterm al poliacrilamidei. Curbele TG* au prezentat un proces cu pierdere în greutate comun tuturor probelor în jurul aceleiași temperaturi. Acest proces se consideră a fi datorat descompunerii catenei principale a lanțului macromolecular fapt care poate fi confirmat și de valorile energiei de activare calculate din curbele TG. Valoarea energiei aparente de activare cuprinsă între 30 și 60 kcal/mol este o valoare frecventă pentru reacțiile de rupere ale catenei principale [5].

Picurile exoterme le-am atribuit reacțiilor de imidizare inter și intramoleculare ținînd cont și de analiza termogravimetrică și în infra-

* lucrare în curs de publicare la J. Thermal Analysis.

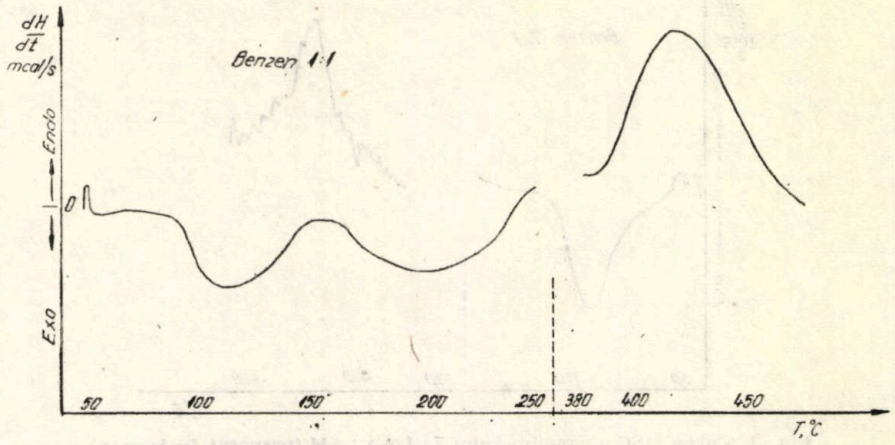


Fig. 2. Curba DSC a copolimerului 1 : 1 AA : AM (preparat în benzen)

Tabel 1

Efectele termice calculate din date DSC

Nr.	Proba	Tipul picului	T_{maxim}	$\Delta H_{(cal/g)}$
1	poliacrilamidă	exoterm	129°C	32,6
	,,	endoterm	313°C	139,9
		endoterm	430°C	—
2	copolimer în C_6H_6 1AA : 1 AM	exoterm	115°C	24,2
		exoterm	208°C	34,7
		endoterm	421°C	61,0
3	copolimer în dioxan 1AA : 1AM	exoterm	130°C	59,25
		exoterm	200°C	20,87
		endoterm	422°C	124,5
4	copolimer în MEC 1AA : 1AM	exoterm	120°C	67,92
		exoterm	200°C	22,00
		endoterm	420°C	—
5	copolimer în C_6H_6 AA : AM (7 : 1)	exoterm	88,5°C	114,5
		—	—	—
		endoterm	417°C	—
6	copolimer în dioxan. AA : AM (6,3 : 1)	exoterm	107°C	102,7
		—	—	—
		endoterm	420°C	—
7	Copolimer în metil etilcetonă AA : AM (6 : 1)	exoterm	67°C	95
		—	—	—
		endoterm	407°C	—

roșu. Procesul este însoțit de pierderea apei reținută de copolimeri care sînt foarte higroscopici.

În general valorile entalpiilor corespunzătoare primului pic exoterm a copolimerilor sînt comparabile cu valoarea aceluiași pic la poliacrilamidă. Copolimerii 7 : 1 (AA : AM) în benzen și 6 : 1 (AA : AM) care au valori ceva mai mari au prezentat din sinteză procente pînă la 32% de imidizare. Proporția de polimer imidizat din sinteză, a fost calculată din solubilități și confirmată de analiza spectrală în infraroșu.

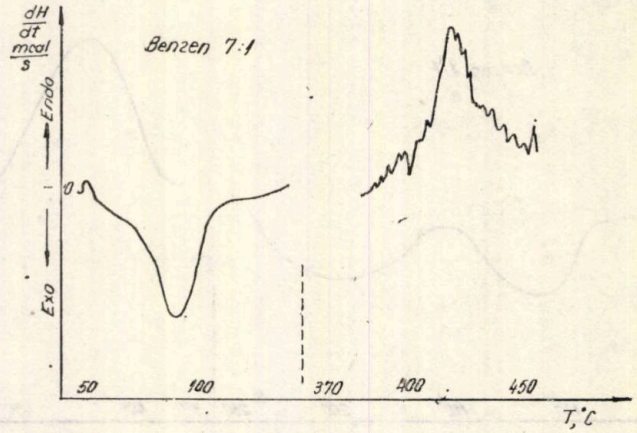


Fig. 3. Curba DSC a copolimerului 7 : 1 AA : AM (preparat în benzen)

În spectrul copolimerilor AA : MM (6—7 : 1) apar benzile caracteristice structurii imidice ($\nu_{C=0}$ în gruparea imidică la 1720 cm^{-1} și bandă la 1790 cm^{-1}, 1380 cm^{-1} și 1125 cm^{-1}; ultimele două caracterizează imidele ciclice).

La copolimerii alternanți spre deosebire de ceilalți copolimeri și poliacrilamidă, apare un pic exoterm în jurul temperaturii de 200° caracterizat de o valoare ΔH cuprinsă între 21—35 cal/gram. În curbele TG se observă în cazul copolimerilor alternanți două etape distincte de pierdere în greutate corespunzătoare celor două picuri exoterme în curbele DSC. Cel de al doilea pic exoterm se poate atribui reacțiilor grupării anhidridei maleice care lipsește în poliacrilamidă și intră în cantitate mică în ceilalți copolimeri [6]. Literatura [7] menționează că atunci cînd au loc reacțiile de descompunere ale grupărilor laterale catenei principale hidrocarbonate, se petrec pînă la $\simeq$ 200°C.

În cazul copolimerilor alternanți imidizarea poate avea loc numai intramolecular spre deosebire de ceilalți copolimeri unde poate avea loc intra și intermolecular, ceea ce poate explica diferența între valorile entalpiilor de reacție.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Minsk, C. Kotlarchik, R. S. Darlak,* Journal Polym. Sci. Vol. II, (1973) 353.
2. *Ingrid Ionescu-Bujor, Ioana Demetrescu,* Brevet RSR No. 75622, 1980.
3. *Livia Maria Ionescu, Ingrid Ionescu-Bujor, Ioana Demetrescu,* Makromoleculare Chemie 184 (1983).
4. *Ingrid Ionescu-Bujor, Mihaela Olteanu, Ioana Demetrescu, Livia Ionescu,* Materiale plastice — sub tipar.
5. *S. L. Madorsky,* Thermal Degradation of Organic Polymers, Wiley (Interscience), New York, 1964.
6. *Y. N. Sazanov, S. V. Dravolina, G. N. Fedorova,* J. Thermal Anal. 7, (1975) 53.
7. *N. Grassie,* în A. D. Jenkins (ed.) Polymer Science (C) Nord Holland Publishing Company. 1972.

Thermal Behaviour of Copolymer Acrylamide-Maleic Anhydride (DSC data)

The thermal degradation of a new copolymer acrylamide-maleic anhydride prepared in various solvents and with various monomers ratios was investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) was used as a technique of investigation. DSC data are discussed in connection with copolymers composition.

C.Z.: 541.1
543.2

CINETICA NEIZOTERMA A UNOR DESCOMPUNERI IN SISTEM SOLID-GAZ

E. SEGAL, ECATERINA ȘAFARICA*

Se prezintă rezultatele unui studiu cinetic neizoterm al unor reacții de descompunere în sistem solid gaz. S-au analizat critic rezultalele obținute la folosirea unor programe de încălzire neliniară pentru factori preexponențiali de forma $A = AmT^m$ unde $-1 \leqslant m \leqslant 1$ și funcții de conversie avînd formele $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ și $f(\alpha) = \alpha(1-\alpha)$.

I. Considerații teoretice

Analiza cinetică neizotermă este una dintre cele mai importante metode de evaluare a parametrilor cinetici ai reacțiilor de descompunere în fază solidă [1,2].

Pentru o reacție de descompunere în sistem solid-gaz de forma:

$$A(s) \rightarrow B(s) + C(g) \tag{I}$$

viteza de reacție se formulează:

$$r = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T)f(\alpha) \tag{1}$$

unde α reprezintă gradul de conversie

$k(T)$ = constanta de viteză

$f(\alpha)$ = funcție de conversie.

În condițiile unui studiu cinetic neizoterm unde:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{f(T)} \tag{2}$$

ecuația (1) se transcrie sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = k(T)f(T)\,\mathrm{d}T \tag{3}$$

obținîndu-se o ecuație diferențială de ordinul I cu variabile separabile Relația (3) poate fi folosită pentru determinarea parametrilor cinetici

* Prof. dr. doc., catedra Chimie fizică; Chimist.

ai procesului considerat atît sub formă diferenţială cît şi sub formă integrală. Prin integrare ecuaţia (3) conduce la:

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T} k(T) f(T) dT = A f_1(T) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Evaluarea parametrilor cinetici necesită cunoaşterea funcţiilor $f(\alpha)$, $k(T)$ şi $f(T)$.

Funcţia $f(\alpha)$ depinde de mecanismul reacţiei de descompunere. Cînd sîntem interesaţi doar de o descriere formală a procesului se obţin rezultate mulţumitoare folosind funcţia:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

unde $n \in R$. Pentru o descriere cinetică fidelă a proceselor eterogene trebuie luate în consideraţie unele particularităţi ale acestora, respectiv formarea şi creşterea germenilor noii faze precum şi fenomenul de difuzie care le însoţeşte. Se ajunge astfel la o mare varietate de ecuaţii cinetice care descriu reacţiile în fază solidă, în particular reacţiile de tip (I).

Constanta de viteză $k(T)$ este funcţie de temperatură. Această dependenţă se exprimă în modul cel mai general prin relaţia [3]:

$$k(T) = A m T^m e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

unde m este un parametru care ia valori reale întregi şi semiîntregi cuprinse, în general, între -1 şi 1.

Funcţia $f(T)$, definind programul de încălzire, este aleasă de experimentator. Înlocuind relaţia (6) în (4) şi derivînd în raport cu temperatura se obţine:

$$f(T) = \frac{f_1'(T)}{T^m} + \frac{E}{RT^{(m+2)}} f_1(T) \quad (7)$$

Ecuaţia (7) poate fi valorificată în două direcţii [4]:

a) Se alege un program de încălzire uşor de realizat experimental ($f(T) = \text{ct}$) şi se determină $f_1(T)$. Problema care trebuie soluţionată este rezolvarea integralei de temperatură care nu se poate calcula exact.

b) Se alege $f_1(T)$ astfel încît integrala de temperatură să poată fi rezolvată exact şi se determină $f(T)$ corespunzătoare programului de încălzire.

În cele ce urmează ne-am propus să extindem o parte din programele de încălzire nelineare, întîlnite în literatură [5, 6] în cazul factorilor preexponenţiali dependenţi de temperatură, de asemenea, să testăm în ce măsură parametrii cinetici sînt influenţaţi de forma constantei cinetice, respectiv de valoarea parametrului m, şi de forma funcţiei de conversie.

A. *Aplicarea programelor de încălzire nelineare la evaluarea parametrilor cinetici ai reacțiilor de tip (I) în cazul factorilor preexponențiali dependenți de temperatură*

S-a considerat cea de-a doua cale de valorificare a relației (7), respectiv de alegere a unei funcții $f_1(T)$ și determinare a funcției $f(T)$ corespunzătoare programului de încălzire.

A_1. S-a propus:

$$f_1(T) = \frac{RT^{(2+m)}}{bE} \tag{9}$$

unde b este o constantă.

Înlocuind relația (8) în ecuația (7) se obține pentru funcția $f(T)$ următoarea expresie:

$$f(T) = \frac{(2+m)RT}{bE} + \frac{1}{b} \tag{9}$$

Ținînd seama de relația (2), prin integrare, ecuația (9) conduce la:

$$t = a + \frac{1}{b}T + \frac{(2+m)}{2}T^2\frac{R}{bE} \tag{10}$$

Programul de încălzire astfel obținut este un program parabolic și rezolvă exact integrala de temperatură. În aceste condiții ecuația (4) devine:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AR}{bE} T^{(2+m)} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{11}$$

relație ce permite calculul parametrilor cinetici. La evaluarea acestora apare o singură dificultate datorată prezenței energiei de activare în expresia lui $f(T)$, dată de relația (9). Astfel, pentru determinarea energiei de activare este necesară considerarea unei valori E_0, presupusă aproximativ egală cu E. Din ecuația (11) se determină o nouă valoare E_1 mai apropiată de E. Operația se repetă pînă cînd diferența între valoarea calculată și cea introdusă în ecuația (9) este de același ordin de mărime cu erorile experimentale.

A_2. Se consideră:

$$f_1(T) = T^{(m+1)} e^{\frac{E_0}{RT}} \tag{12}$$

În acest caz $f(T)$ este de forma:

$$f(T) = (m+1)e^{\frac{E_0}{RT}} - T\frac{E_0}{RT^2}e^{\frac{E_0}{RT}} + T\frac{E}{RT^2}e^{\frac{E_0}{RT}} \tag{13}$$

În condițiile în care $E \simeq E_0$ și temperatura are o valoare mare $f(T)$ devine:

$$f(T) = (m+1)e^{\frac{E_0}{RT}} \tag{14}$$

Această funcție corespunde unui program de încălzire exponențial de forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{m+1} e^{-\frac{E_0}{RT}} \tag{15}$$

Înlocuind $f(T)$ în ecuația (4) se obține:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A T^{(m+1)} e^{\frac{E_0 - E}{RT}} \tag{16}$$

relație ce permite evaluarea parametrilor cinetici ai procesului considerat cu aceeași observație pentru energia de activare făcută la punctul A_1.

B. Influența parametrului m din relația $k(T) = AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$ *asupra energiei de activare*

Pentru evaluarea parametrilor cinetici s-a folosit un program FORTRAN bazat pe o metodă Coats-Redfern modificată [7]. S-a lucrat în condițiile unui program de încălzire linear de forma: $T = T_0 + at$ (17) Pentru $f(\alpha)$ s-a presupus o funcție de forma (5) iar pentru constanta cinetică o relație de tip (6) unde $m = -1; -\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}$ și 1. În aceste condiții și în urma integrării relația (3) devine:

$$F(\alpha) = \begin{cases} \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n_0}\right]_{n\neq 1} \\ [\ln(1-\alpha)]_{n=1} \end{cases} = \frac{AmRT^{(m+2)}}{aE}\left[1 - \frac{RT(m+2)}{E}\right] e^{-\frac{E}{RT}} \tag{18}$$

Datele de intare ale programului sînt perechile de valori (α_i, T_i). Cu aceste valori se calculează funcția $F(\alpha)^{experimental}$ pentru n variind de la 0 la 1 cu pasul 0,05 și se reprezintă grafic $\frac{\log F(\alpha)}{T^2} = f(T)$. Valoarea corectă a ordinului de reacție n, este cea pentru care reprezentarea grafică conduce la o dreaptă în condiții de abatere standard minimă. Pentru acest n se interpolează din grafic $F(\alpha)^{calculat}$ și din această funcție se determină $\alpha_i^{calculat}$.

Se reprezintă grafic $\alpha_i^{calculat} = f(T)$ și se compară cu curba experimentală.

Din panta dreptei obținută pentru n optim se determină energia de activare a procesului.

Acest algoritm se repetă pentru fiecare m în parte. Se consideră m optim valoarea pentru care curba $\alpha_i^{calculat} = f(T)$ corespunzătoare se apropie cel mult mai de cea experimentală.

C. *Influența formei funcției de conversie asupra parametrilor cinetici*

În afară de funcția $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ s-a considerat și funcția:

$$f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha) \tag{19}$$

corespunzătoare reacțiilor controlate de nucleație urmată de creșterea liniară a germenilor capabili de a se ramifica și de a interacționa în timpul intersecțiilor [8].

Prin înlocuirea relației (19) în ecuația (4) și integrare se obține:

$$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{A}{a} \frac{RT^2}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}} + \text{const.} \tag{20}$$

Pentru evaluarea parametrilor cinetici este necesară înregistrarea a cel puțin două derivatograme la viteze de încălzire diferite. Energia de activare se determină în condiții de izoconversie, iar factorul preexponențial în condiții izoterme.

Cunoscînd parametrii cinetici și ținînd seama de relația:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{a} \alpha(1 - \alpha) \tag{21}$$

s-a determinat dependența $\alpha = f(T)$ care a fost comparată cu cea experimentală.

II. Partea experimentală

S-a studiat stabilitatea termică a următoarelor combinații complexe polinuclerare în sistemul Fe(III), Mn(II), Ni(II):

$(NH_4)_2[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(CH_3COO)_6(OH)_4]$ (s) (A)

$(NH_4)_8[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_8]$ (s) (B)

$(NH_4)_2[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_2(OH)_6]$ (s) (C)

Substanțele au fost mojarate și sitate reținîndu-se fracțiunea cu diametrul cuprins între 95 și 90 μm.

Descompunerea termică a fost urmărită în regim neizoterm cu ajutorul unui „Derivatograph" MOM Budapest, tip Paulik, Paulik, Erdey. S-au folosit programe de temperatură lineare cu viteze de încălzire de 2,5; 5 și 10 K/min.

Pentru evaluarea parametrilor cinetici prin metoda Coats-Redfern și testarea dependenței acestora de valoarea parametrului m din constanta cinetică s-a folosit un program FORTRAN.

III. Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute arată că descompunerea termică a combinațiilor complexe studiate are loc în mai multe etape, conform

datelor furnizate de curbele TG și DTG ale derivatogramelor, dintre care următoarele reacții sînt unitare și pot fi analizate cinetic :

$$(NH_4)_2[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(CH_3COO)_6(OH)_4](s) \rightarrow 2\,H_2O\,(g) + NH_3\,(g) + + (NH_4)[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(CH_3COO)_6(OH)O]\,(s) \quad (II)$$

$$(NH_4)_8[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_8](s) \rightarrow (NH_4)_6[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_7](s) + + 2NH_3\,(g) + H_2O\,(g) + CO_2\,(g) + CO\,(g) \quad (III)$$

$$(NH_4)_2[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_2(OH)_6]\,(s) \rightarrow H_2O\,(g) + \quad (IV)$$

$$+ (NH_4)_2[Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_2(OH)_4O]\,(s) \rightarrow 2\,NH_3\,(g) + H_2O\,(g) + \quad (V)$$

$$+ [Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_2(OH)_4]\,(s) \rightarrow 2H_2O\,(g) + \quad (VI)$$

$$+ [Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)_2(OH)_2O]\,(s) \rightarrow [Fe_2(Mn_{0.5}, Ni_{0.5})(C_2O_4)O_3](s) + + H_2O\,(g) + CO_2\,(g) + CO\,(g) \quad (VII)$$

S-a urmărit variația parametrilor cinetici în funcție de valoarea parametrului m din expresia constantei cinetice și de forma funcției de conversie. Valabilitatea valorilor obținute a fost analizată prin intermediul curbelor $\alpha = f(T)$.

a) Pentru reacția II parametrii cinetici sînt prezentați în tabelul 1, iar dependențele $\alpha = f(T)$ în figura 1.

Tabelul 1

Parametrii cinetici ai reacției II

Ecuația cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	$Am(sec)^{-1}$	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	0	11,69	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	$-\frac{1}{2}$	0	11,34	—	—
	0	0	10,99	$2,45\times10^5$	0,3851
	$\frac{1}{2}$	0	10,64	—	—
	1	0	10,29	—	—
$f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$ $k(T)=Ae^{-\frac{E}{RT}}$			12,4	$1,05\times10^{15}$	0,3728

Variația parametrului m între -1 și 1 conduce la o variație a energiei de activare între $\pm$ 0,7 kcal/mol față de valoarea corespunzătoare lui $m = 0$. Pentru o temperatură dată valorile corespunzătoare

ale gradului de conversie calculat diferă cu 0,001—0,005, iar diferențele între $\alpha_i^{calculat}$ și $\alpha_i^{experimental}$ sînt de 0,10—0,17. Prin înlocuirea funcției de conversie de forma $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ cu funcția $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$, gradele de conversie calculate diferă cu 0,03—0,08 de cele experimentale.

Deși energia de activare și factorul preexponențial corespunzătoare celor două funcții de conversie diferă, vitezele de reacție sînt în bun acord.

b) Parametrii cinetici obținuți pentru reacția III sînt prezentați în tabelul 2, iar curbele care redau dependențele $\alpha = f(T)$ în figura 2.

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai reacției III

Ecuația cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	Am(sec^{-1})	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	0	14,49	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	$-\frac{1}{2}$	0	14,13	—	—
	0	0	13,76	$6,03\times10^6$	0,3621
	$\frac{1}{2}$	0	13,40	—	—
	1	0	13,04	—	—
$f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$ $k(T)=A\ e^{-\frac{E}{RT}}$			30	$5,53\times10^{14}$	0,3647

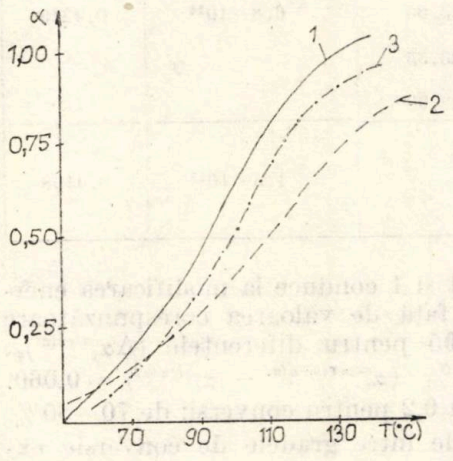


Fig. 1 Reacția II. Dependența gradului de conversie de temperatură: 1. experimental; 2. $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$; 3. $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$.

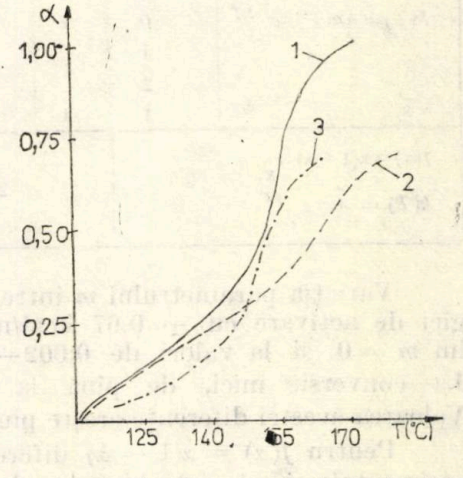


Fig. 2. Reacția III. Dependența gradului de conversie de temperatură: 1. experimental; 2. $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$; 3. $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$.

Pentru funcția de conversie $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ se observă că valorile lui $\alpha_i^{calculat}$ se suprapun peste $\alpha_i^{experimental}$ pînă la conversii de 0,3. La conversii mai mari diferențele $(\alpha_i^{experimental} - \alpha_i^{calculat})$ ating valori de 0,3. Energia de activare variază în jurul valorii corespunzătoare lui $m = 0$ cu $\pm$ 0,7 kcal/mol, iar $(\Delta\alpha_i^{calculat})_T$, pentru m variind de la -1 la 1, este 0,001—0,004.

Pentru $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ se constată o situație opusă, astfel încît diferențele $(\alpha_i^{experimental} - \alpha_i^{calculat})$ sînt de 0,07 la conversii mici în timp ce la conversii mai mari de 0,3 acestea devin 0,10—0,005.

Această situație sugerează posibilitatea combinării a două sau mai multe funcții de conversie, aplicabile pe domenii limitate ale gradului de conversie, în scopul obținerii parametrilor cinetici cu o cît mai bună precizie.

Și în acest caz, deși energiile de activare și factorii preexponențiali obținuți pentru cele două funcții de conversie diferă, viteza de reacție se regăsește cu o bună aproximație.

c) Parametrii cinetici ai reacției de descompunere IV sînt prezentați în tabelul 3, iar dependențele $\alpha = f(T)$ corespunzătoare celor două funcții de conversie considerate în figura 3.

Tabelul 3

Parametrii cinetici ai reacției IV

Ecuația cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	Am (sec^{-1})	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	1	24,34	—	—
	$-\frac{1}{2}$	1	24,00	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	0	1	23,66	$6,8\times10^{14}$	0,4215
	$\frac{1}{2}$	1	23,33	—	—
	1	1	22,99	—	—
$f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$ $k(T) = Am\, e^{-\frac{E}{RT}}$			25,6	$1,5\times10^{16}$	0,4108

Variația parametrului m între -1 și 1 conduce la modificarea energiei de activare cu $\pm$ 0,67 kcal/mol față de valoarea corespunzătoare lui $m = 0$ și la valori de 0,002—0,005 pentru diferențele $(\Delta\alpha_i^{calculat})_T$. La conversii mici, de pînă la 10% $(\alpha_i^{experimental} - \alpha_i^{calculat}) = 0,060$. Valoarea acestei diferențe crește pînă la 0,2 pentru conversii de 70—80%.

Pentru $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ diferențele între gradele de conversie experimentale și cele calculate sînt de 0,09 pentru conversii de pînă la20% și scad la 0,03—0,04 în domeniul conversiilor medii de 30—80%. Viteza de reacție se regăsește în cele două cazuri cu o bună aproximație.

d) Pentru reacția V parametrii cinetici sînt prezentați în tabelul 4 iar curbele corespunzătoare dependențelor $\alpha = f(T)$ în figura 4.

Tabelul 4

Parametrii cinetici ai reacției V

Ecuația cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	Am (sec^{-1})	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	0	17,78	—	—
	$-\frac{1}{2}$	0	17,43	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	0	0	17,08	$2,3\times10^9$	0,2832
	$\frac{1}{2}$	0	16,73	—	—
	1	0	16,38	—	—
$f(\alpha(=\alpha(1-\alpha)$ $k(T)=A e^{-\frac{E}{RT}}$			15,2	$3,4\times10^8$	0,2912

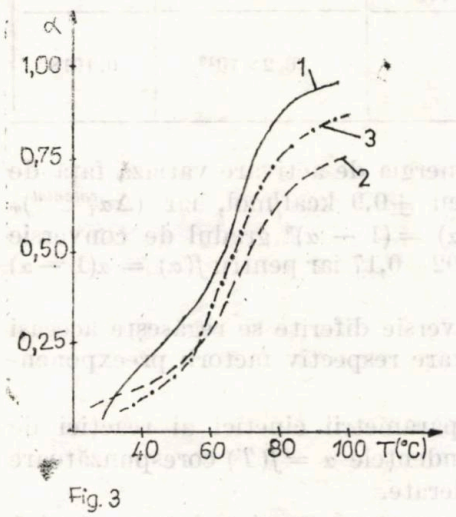


Fig. 3

Fig. 3. Reacția IV. Dependența gradului de conversie de temperatură: 1. experimental; 2. $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$; 3. $f(\alpha) = \alpha(1-\alpha)$

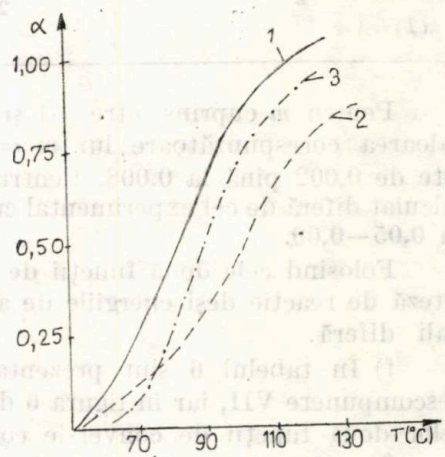


Fig. 4. Reacția V. Dependența gradului de conversie de temperatură; 1. experimental; 2. $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$; 3. $f(\alpha) = \alpha(1-\alpha)$.

Energia de activare variază în jurul valorii corespunzătoare lui $m = 0$ cu $\pm$ 0,7 kcal/mol, iar $(\Delta\alpha_i^{calculat})_T = 0{,}002-0{,}006$. Pentru $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ diferențele $(\alpha_i^{experimental} - \alpha_i^{calculat})$ sînt cuprinse între 0,03 și 0,20.

Curba $\alpha_i^{experimental} = f(T)$ se regăseşte cu bună aproximaţie în condiţiile în care se consideră $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$, diferenţele între gradele de conversie experimentale şi cele calculate fiind egale cu 0,1 pe tot domeniul.

Parametrii cinetici în acest caz sînt apropiaţi, vitezele de reacţie fiind în bună concordanţă.

e) Parametrii cinetici ai reacţiei VI şi curbele reprezentînd dependenţa $\alpha = f(T)$ sînt prezentaţi în tabelul 5, respectiv figura 5.

Tabelul 5

Parametrii cinetici ai reacţiei VI

Ecuaţia cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	Am (sec^{-1})	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	0	28,59	—	—
	$-\frac{1}{2}$	0	28,14	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	0	0	27,68	$1,08\times10^{12}$	0,1576
	$\frac{1}{2}$	0	27,23	—	—
	1	0	26,78	—	—
$f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$ $k(T)=A\ e^{-\frac{E}{RT}}$			29,8	$6,2\times10^{13}$	0,1618

Pentru m cuprins între -1 şi 1 energia de activare variază faţă de valoarea corespunzătoare lui $m = 0$ cu $\pm 0,9$ kcal/mol, iar $(\Delta\alpha_i^{calculat})_T$ este de 0,002 pînă la 0,008. Pentru $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ gradul de conversie calculat diferă de cel experimental cu 0,02—0,17 iar pentru $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ cu 0,05—0,09.

Folosind cele două funcţii de conversie diferite se regăseşte aceeaşi viteză de reacţie deşi energiile de activare respectiv factorii preexponenţiali diferă.

f) În tabelul 6 sînt prezentaţi parametrii cinetici ai reacţiei de descompunere VII, iar în figura 6 dependenţele $\alpha = f(T)$ corespunzătoare celor două funcţii de conversie considerate.

În primul caz, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, pentru m cuprins între -1 şi 1 energia de activare variază cu $\pm$ 0,9 kcal/mol, iar $(\Delta\alpha_i^{calculat})_T$ este cuprinsă între 0,003 şi 0,008. La conversii de pînă la 40% diferenţele între gradele de conversie experimentale şi cele calculate sînt de 0,05. La grade de conversie mai mari această diferenţă atinge valori de 0,3.

Pentru $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ abaterile curbei $\alpha_i^{calculat} = f(T)$ faţă de $\alpha_i^{experimental} = f(T)$ sînt mai mari de 0,1 pînă la conversii de 40% şi scad în domeniul 40—80%, rămînînd totuşi în limitele 0,05—0,08.

Tabelul 6

Parametrii cinetici ai reacției VII

Ecuația cinetică	Parametrii cinetici				
	m	n	E(kcal/mol)	Am (sec^{-1})	k
$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	-1	0	18,26	—	—
$k(T)=AmT^m e^{-\frac{E}{RT}}$	$\frac{1}{2}$	0	17,85	—	—
	0	0	17,34	$1,03\times10^6$	0,2451
	$\frac{1}{2}$	0	16,83	—	—
	1	0	16,43	—	—
$f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$ $k(T)=A\ e^{-\frac{E}{RT}}$			22	$5,32\times10^8$	0,2571

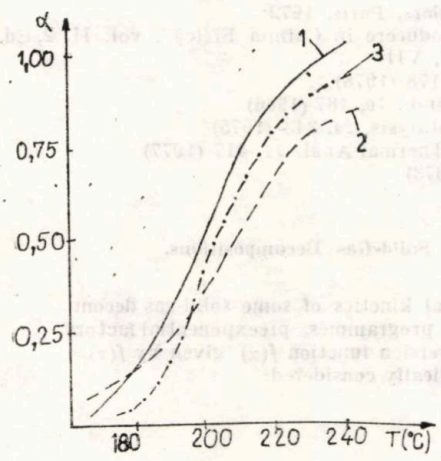


Fig. 5. Reacția VI. Dependența gradului de conversie de temperatură: experimental; 2. $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$; 3. $f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$.

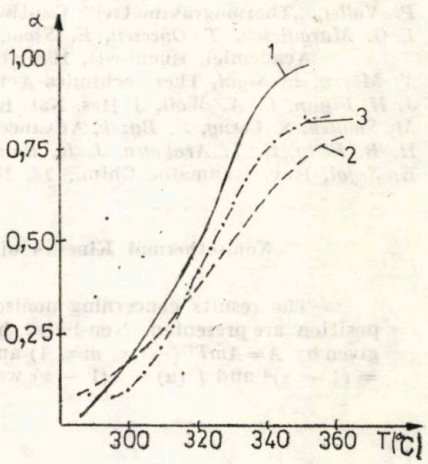


Fig. 6. Reacția VII. Dependența gradului de conversie de temperatură: 1. experimental; 2. $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$; 3. $f(\alpha)=\alpha(1-\alpha)$.

În cele două cazuri se regăsește cu bună aproximație aceeași viteză de reacție.

IV. Concluzii

1. Energia de activare este foarte puțin influențată de valoarea parametrului m din expresia constantei de viteză. Pentru m variind de la -1 la 1, energia de activare oscilează cu $\pm5\%$ față de valoarea corespunzătoare unei dependențe de tip Arrhenius, unde $m=0$, iar $0,001 \leqslant \leqslant (\alpha_i^{calculat})_T < 0,008$. În aceste condiții, cel puțin pentru reacțiile anali-

zate, se poate utiliza cu o bună aproximaţie relaţia lui Arrhenius pentru descrierea dependenţei constantei cinetice de temperatură.

2. Pentru o funcţie de conversie de forma $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, pe domeniul $\alpha \leqslant 0{,}3$ există o bună concordanţă, între valorile gradelor de conversie experimentale şi cele regăsite prin calcul.

3. Utilizarea funcţiei de conversie $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ conduce la valori ale gradului de conversie calculate mai apropiate de cele experimentale. Aceste diferenţe sînt minime la conversii medii (0,3—0,8) în cazul considerării unui mecanism de formare a germenilor noii faze urmată de creşterea liniară şi ramificarea acestora.

4. Parametrii cinetici (E, A) obţinuţi pentru cele două funcţii de conversie diferă, dar constantele cinetice corespunzătoare se regăsesc cu o foarte bună aproximaţie. Se poate observa astfel existenţa unui efect de compensare datorat diferenţei dintre funcţiile de conversie considerate.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. Sestak*, Thermochimica Acta, *7*, 333 (1973)
2. *P. Vallet*, „Thermogravimétrei" Gauthiers-Villars, Paris, 1972
3. *I. G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal*, „Introducere in Chimia Fizică", vol. II. 2, Ed. Academiei, Bucureşti, 1981, cap. VI, VII
4. *V. Marcu, E. Segal*, Thermochimica Acta, *24*, 178 (1978)
5. *J. H. Flynn, L. A. Wall*, J. Res. Nat. Bur. Stand., *70*, 487 (1966)
6. *M. Smutek, S. Cerny, F. Buzek*, Advances in Catalysis, *24*, 343 (1975)
7. *H. R. Petty, E. T. Arakawa, J. K. Baird*, J. Thermal Anal. *11*, 417 (1977)
8. *E. Segal*, Rev. Roumaine Chim., *18*, 1555 (1973)

Nonisothermal Kinetics of Some Solid-Gas Decompositions.

The results concerning nonisothermal kinetics of some solid-gas decomposition are presented. Non-linear heating programmes, preexponential factors given by $A = AmT^m(-1 \leqslant m \leqslant 1)$ and conversion function $f(\alpha)$ given by $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ and $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$ were critically considered.

C.Z.: 542.938
661.8...714

STUDIUL COMPARATIV AL REACȚIILOR DE HIDROLIZĂ ACIDĂ ȘI ALCALINĂ A ACETATULUI ȘI PROPIONATULUI DE n — BUTIL IN APĂ — DIMETILSULFOXID

ORTANSA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, OLGA IULIAN*

Studiul prezintă comparativ rezultatele obținute în hidroliza acidă și alcalină a acetatului și propionatului de n-butil în apa — DMSO la temperaturile de 25° și 40° C la diferite concentrații de DMSO și a propionatului de n-butil în apă — acetonă. Sînt comparate efectele manifestate de componenții organici ai solvenților micști (apă — component organic) — asupra vitezelor de hidroliză în cazul în care acești componenți sînt DMSO, acetonă sau dioxan.

Studiul comparativ al cineticii reacțiilor de hidroliză acidă și alcalină a esterilor de tip R—COO—n-butil, în solvenți micști de tip apă — component organic, permite să se tragă concluzii în legătură cu influența naturii catalizatorului și a solventului mixt asupra vitezei de hidroliză.

În această lucrare sînt comparate rezultatele obținute pentru hidroliza acidă și alcalină a acetatului și propionatului de n-butil în apă — dimetilsulfoxid (DMSO) și pentru hidroliza acidă și alcalină a propionatului de n-butil în apă — acetonă (Ac).

Compararea rezultatelor este efectuată pe baza unor studii paralele ale reacțiilor de hidroliză acidă [1, 2] și alcalină [3, 4].

Constantele de viteză, pentru ambele hidrolize, au fost exprimate în $l\ mol^{-1}s^{-1}$.

În tabelul 1 sînt date valorile rapoartelor dintre constantele de viteză ale reacției catalizate alcalin (k_{OH^-}) și constantele vitezei catali-

Tabelul 1

Valorile rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+} pentru hidroliza acetatului și propionatului de n—butil în apă — — DMSO și în apă — Ac la aceleași compoziții ale solventului mixt.

$X_{Component\ organic}$	apă-dimetilsulfoxid				apă-acetonă	
	acetat de n-butil		propionat de n-butil		propionat de n-butil	
	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{25}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{40}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{25}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{40}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{25}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{40}$
0,145	76	48	46	33	200	255
0,202	74	66	53	41	298	265
0,276	128	86	73	56	280	260
0,372	203	139	134	86	240	225
0,504	577	303	322	227	—	—
0,695	1030	1048	1172	806	—	—

* Prof. dr.; Conf. dr.; Șef lucrări dr. ing., Catedra Chimie fizică

zate acid (k_{H+}), pentru hidroliza acetatului și propionatului de n-butil la temperaturile de 25° și 40°C, în sistemul mixt apă — DMSO și valorile aceloraşi rapoarte la aceleaşi temperaturi pentru hidroliza propionatului de n-butil în apă — acetonă la aceleaşi valori ale fracţiilor molare ale componenţilor organici.

Valorile rapoartelor scad cu creşterea numărului de atomi de C ai radicalului R şi cu creşterea temperaturii.

În cazul solventului apă — DMSO curbele de variaţie a rapoartelor k_{OH-}/k_{H+} cu X_{DMSO} prezintă o creştere lentă pînă la $X_{DMSO} = 0{,}35$ urmată de o creştere bruscă (fig. 1). În cazul solventului apă — acetonă dependenţa k_{HO-}/k_{H+} prezintă o schimbare de pantă la $X_{Ac} = 0{,}25$ (fig. 2).

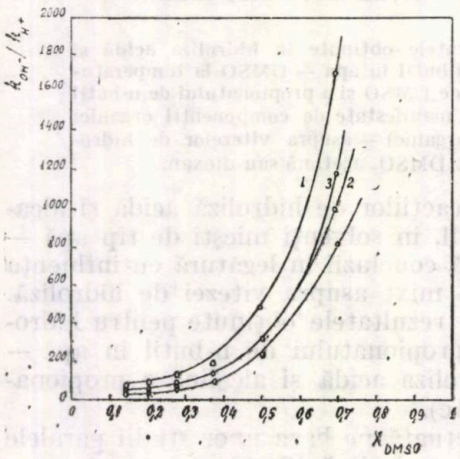


Fig. 1 — Variaţia raportului k_{OH^-}/k_{H^+} funcţie X_{DMSO} pentru reacţia de hidroliză a acetatului (1 — 25°C, 2—40°C) şi a propionatului de n — butil (3—25°C, 4—40°C).

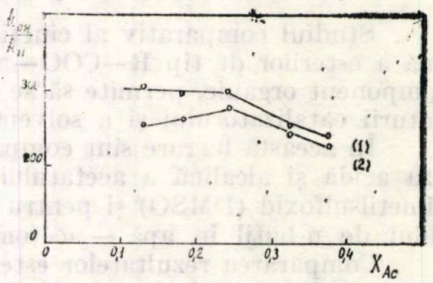


Fig. 2 — Variaţia raportului k_{OH^-}/k_{H^+} funcţie de X_{Ac} pentru hidroliza propionatului de n- butil (1 — 25°C, 2 — 40°C)

Valorile diferenţelor energiilor de activare Δ E ale hidrolizei acide (E_{H+}) şi alcaline (E_{OH-}) şi ale diferenţelor entropiilor de activare ΔS, sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Valorile diferenţelor ΔE şi ΔS pentru hidroliza acetatului şi propionatului de n-butil în apă — — DMSO şi apă — Ac la aceleaşi compoziţii ale solventului mixt.

X component organic	apă-DMSO				apă-Ac	
	acetat de n-butil		propionat de n-butil		propionat de n-butil	
	E, kcal/mol	—ΔS,ue	E, kcal/mol	—ΔS,ue	E, kcal/mol	ΔS
0,145	6,629	1,22	3,991	9,46	4,175	4,45
0,202	6,533	2,84	3,653	11,48	2,900	1,97
0,276	6,344	3,17	2,492	15,92	0	— 7,5
0,372	5,691	5,43	2,523	15,16	—3,650	—19,6
0,504	5,771	6,47	3,627	15,69		
0,695	5,788	8,18	3,530	14,9		

În cazul solventului apă — DMSO valorile diferenţelor ΔE trec printr-un minim în jurul compoziţiei $X_{DMSO} = 0{,}35$ fig. (3) iar valorile ΔS variază crescător cu o schimbare de pantă în jurul aceleiaşi valori a fracţiei molare a DMSO (fig. 4).

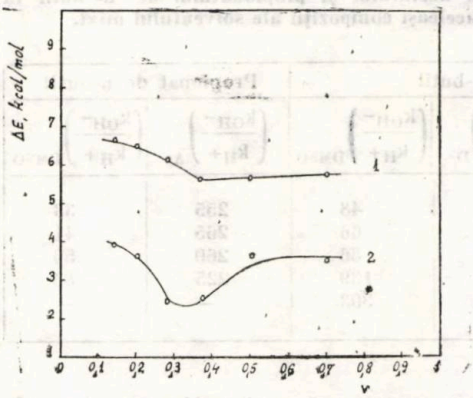


Fig. 3 — Variaţia diferenţei ΔE funcţie de X_{DMSO} pentru reacţia de hidroliză a acetatului şi propionatului de n-butil. (1) (2).

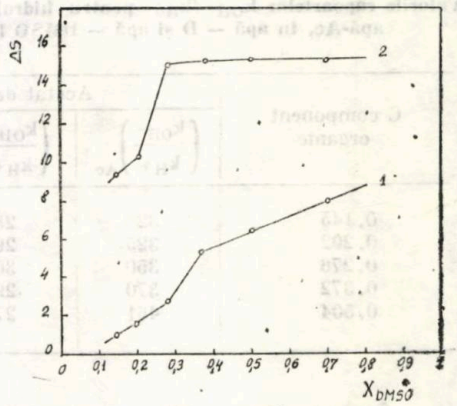


Fig. 4 — Variaţia diferenţei ΔS funcţie de concentraţia de DMSO pentru reacţia de hidroliză a acetatului şi a propionatului de n — butil. (1) (2)

În cazul solventului apă — Ac pe curbele de variaţie $\Delta E - X_{Ac}$ şi $\Delta S - X_{Ac}$ (fig. 5) se observă o variaţie a pantei la $X_{Ac} = 0{,}25$. În tabelul 3 sînt prezentate comparativ valorile rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+} pentru hidroliza acetatului de n-butil în apă-dioxan (D), [5], în apă-acetonă, [6] şi în apă — DMSO, la t = 40° şi pentru hidroliza propionatului în apă — — Ac şi apă — DMSO la temperatura de 40°.

Din datele prezentate se remarcă faptul că solventul mixt apă DMSO are o influenţă deosebită asupra vitezei de reacţie faţă de solvenţii apă — Ac şi apă — D [3, 7].

Creşterea continuă a raportului k_{OH^-}/k_{H^+} cu X_{DMSO} şi variaţia mare a valorii raportului pe domeniul de concentraţii în care s-a lucrat, redă creşterea mare a constantei de viteză a reacţiei de hidroliză alcalină a esterilor menţionaţi odată cu creşterea X_{DMSO}, efect colat de Roberts [8] cu pu-

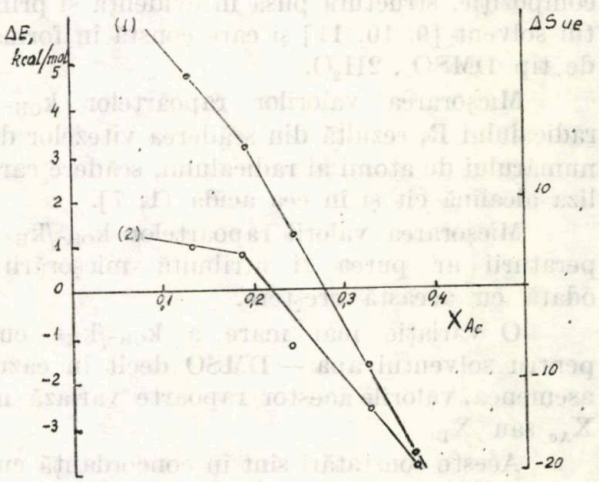


Fig. 5 — Variaţia ΔE (1) şi ΔS (2) funcţie de X_{Ac} pentru hidroliza propionatului de n-butil.

ternica capacitate de legare a apei de către molecula de DMSO și de de-4 solvatare, în acest mod, a ionului OH^-.

Tabelul 3

Valorile rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+} pentru hidroliza acetatului și propionatului de n- butil în apă-Ac, în apă — D și apă — DMSO la aceleași compoziții ale solventului mixt.

C component organic	Acetat de n-butil			Propionat de n-butil	
	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{Ac}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{D}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{DMSO}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{Ac}$	$\left(\frac{k_{OH^-}}{k_{H^+}}\right)_{DMSO}$
0,145	320	280	48	255	33
0,202	325	290	66	265	41
0,276	350	300	86	260	56
0,372	370	290	139	225	86
0,504	461	270	303	—	—

În hidroliza acidă aceste efecte se manifestă mai puțin, constantele de viteză prezentînd o variație mai mică cu X_{DMSO} decît în hidroliza alcalină [1, 3].

În cazul solvenților apă — Ac și apă — D valorile rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+}, la diferite compoziții ale solventului mixt, sînt mult mai apropiate (tabelul 5) atît pentru acetatul de n — butil cît și pentru propionatul de n-butil; ceea ce arată că în cazul celor două hidrolize influența componentului organic este similară.

Schimbarea de pantă pe curbele $k_{OH^-}/k_{H^+} - X_{DMSO}$ (fig. 1) și $\Delta S - X_{DMSO}$ (fig. 4) și minimul de pe curba $\Delta E - X_{DMSO} \sim 0{,}35$ pot fi corelate cu existența unor structuri speciale ale solventului la această compoziție, structură pusă în evidență și prin studiul proprietăților acestui solvent [9, 10, 11] și care constă în formarea unui agregat molecular de tip DMSO . $2H_2O$.

Micșorarea valorilor rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+} cu creșterea catenei radicalului R, rezultă din scăderea vitezelor de reacție odată cu creșterea numărului de atomi ai radicalului, scădere care se manifestă atît în hidroliza alcalină cît și în cea acidă [1, 7].

Micșorarea valorii rapoartelor k_{OH^-}/k_{H^+} odată cu creșterea temperaturii ar putea fi atribuită micșorării diferențelor de solvatare odată cu această creștere.

O variație mai mare a k_{OH^-}/k_{H^+} cu temperatura se constată pentru solventul apa — DMSO decît în cazul solvenților apă — Ac. De asemenea, valorile acestor rapoarte variază mai mult cu X_{DMSO} decît cu X_{Ac} sau X_D.

Aceste constatări sînt în concordanță cu afirmația că pentru solventul apă-DMSO fenomenele de solvatare joacă un rol mai mare decît în cazul solvenților apă-Ac și apă — D.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Costeanu, O. Landauer* Rev. Roumaine Chim. *17*, 8, 1347, 1972.
2. *G. Costeanu, O. Landauer*, Rev. Roumaine Chim. *17*, 8, 1339, 1972.
3. *O. Landauer, C. Mateescu, O. Iulian*, Rev. Roumaine Chim. *27*, 3, 1982, (sub tipar).
4. *G. Costeanu, C. Mateescu*, Rev. Roumaine Chim. *17*, 1, 2, 95, 1972.
5. *G. Costeanu, O. Landauer, C. Mateescu*, Bul. IPB *33*, 2, 45 1971.
6. *G. Costeanu, C, Mateescu, O. Landauer*, B. IPB *33*, 4, 39 1971.
7. *G. Costeanu, C. Mateescu*, Rev. Roumaine Chim. *16*, 1083, 1971 ; *17*, 95, 1972 ; *17*, 1353, 1972.
8. *D. D. Roberts*, I. Org. Chem., *29*, 2039, 1964 ; *30*, 3517, 1965 ; *31*, 4037, 1966.
9. *S. S. Lindberg, I. Kenttama*, Suomen Kemistilehte B, *33*, 104, 1960.
10. *S. M. G. Gowie, Toporowski*, Canad. J. Chem., *39*, 2240, 1961.
11. *M. R. Reynold*, Compt Rend B, *266*, 489, 1968.

L'étude comparative des réactions d'hydrolyse acide et alcaline de l'acétate et du propionate de n — butyle à l'eau diméthylesulfoxide (DMSO)

L'étude présente comparativement les résultats obtenus dans l'hydrolyse acide et alcaline de l'acétate et du propionante dans l'eau — DMSO, aux températures de 25° şi 40° et à concentrations variables et du propionate dans l'eau — acétone. On y compare les effets manifestés par les components organiques des solvents mixtes (l'eau — component organique sur les vitesses d'hydrolise quand les components sont : le DMSO, l'acétone ou le dioxane.

C.Z.: 541.13
621.35

DISTRIBUȚIA CURENTULUI IN REACTOARE ELECTROCHIMICE

D. CONSTANTINESCU, D. MACEDON, T. MARUNȚELU*

În lucrare s-a studiat influența exercitată de factorii geometrici și electrochimici asupra distribuției de curent în reactoare electrochimice. Experiențele privind repartiția secundară și terțiară a curentului s-au efectuat în băi galvanice pentru depunerea nichelului și cuprului. Pentru procesele de electrodepunere însoțite de degajări de gaze se prezintă un model de calcul al repartiției curentului.

Industriile electrochimice reprezintă în prezent principalul consumator de energie electrică pe plan mondial. Este suficient să amintim că prin procedee electrochimice se obțin și se rafinează majoritatea metalelor de importanță tehnică, tot prin electroliză se realizează o serie de compuși chimici în cantități impresionante: hidroxizi alcalini, clorul și compușii oxigenați ai acestuia etc. Cercetările efectuate în domeniul reacțiilor de electrod, conjugate cu studiile de tehnologie și inginerie electrochimică, s-au materializat în scăderea continuă a consumurilor specifice de energie, în creșterea fiabilității instalațiilor și a capacităților de producție pe unitatea de suprafață a electrozilor.

Cercetarea proceselor care se petrec în reactoarele electrochimice trebuie să țină seama de distribuția cîmpului electric, de influența factorilor electrochimici (polarizație, randamentul de curent), de modificările intervenite, în compoziția și caracteristicile electrolitului (concentrație, conductibilitate etc.) precum și de desfășurarea unor reacții chimice anterioare sau ulterioare transferului de sarcină [1—5].

Multitudinea de factori care intervin în desfășurarea proceselor electrochimice a condus la o diversitate impresionantă de soluții constructive, fără însă a se înlătura total o serie de neajunsuri care se întîlnesc în funcționarea reactoarelor electrochimice: depuneri metalice cu grosimi variabile (în galvanotehnică și hidroelectrometalurgie), distrugerea neuniformă a anozilor (în industria clorosodică și în procesele de rafinărie) etc. Soluționarea integrală a acestor probleme este condiționată de cunoașterea distribuției potențialului și curentului, indiferent dacă este vorba de reactoare cu geometrie simplă, de tipul celor folosite pentru de-

* Conf. dr. ing., catedra Inginerie chimică; Ing. Comb. chimic R. Vîlcea; Ing. Comb. chimic Midia

punerea metalelor din soluții apoase, sau a reactoarelor cu geometrie complicată, cum sînt cele folosite în industria clorosodică și la electroliza unor topituri.

În cîteva comunicări succesive vom încerca să prezentăm o serie de aspecte privind repartiția curentului în reactoare electrochimice; în prezenta lucrare se va analiza influența factorilor geometrici și electrochimici, într-un electrolizor cu electrozi plan — paraleli parțiali imersați. Pentru determinarea experimentală a repartiției curentului s-a măsurat grosimea depunerilor catodice din băi de galvanizare; nichelul a fost depus din băi de sulfați, iar cuprul atît din electrolit acid cît și din mediu cianuric.

În scopul simplificării materialului grafic vom prezenta numai variația grosimilor depunerilor galvanice din zonele de mijloc ale plăcilor, atît în plan orizontal cît și în plan vertical.

Rezultate experimentale

În fig. 1 este reprezentată variația grosimii straturilor de nichel și cupru, la o grosime medie de 10 μm. Depunerile au fost obținute în condiții identice, atît în ceea ce privește geometria băii și a electrozilor, cît și a condițiilor de lucru ($i = 1{,}5$ A/dm², $t = 60°C$). Nivelul zero pe ordonată corespunde grosimilor minime înregistrate într-o determinare, iar pe abscisă punctelor situate în extremitatea stîngă (fig. 1. a) și respectiv în extremitatea superioară (fig. 1 b) a plăcilor.

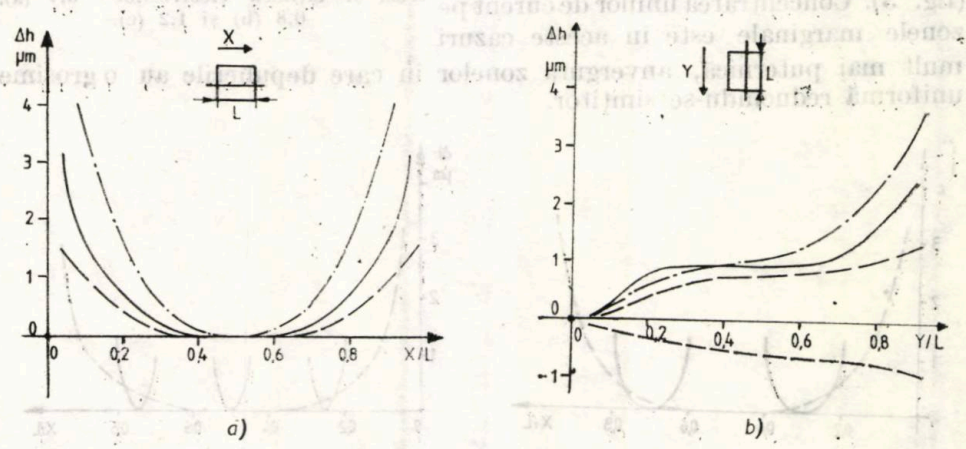


Fig. 1. Variația grosimii depunerilor galvanice în plan orizontal (a) și vertical (b):

—— depuneri de nichel din băi de sulfat.
—·— depuneri de cupru din băi de sulfat
— — depuneri de cupru din băi de cianuri

Curbele de mai sus ilustrează distribuția eliptică a curentului în plan orizontal și semiorizontal și semieliptică, cel puțin pentru nichel și cupru în mediu de sulfați, în plan vertical. Depunerile obținute sînt mai groase

în zonele periferice de impresie, o abatere mai pronunțată înregistrîndu-se în cazul procesului de cuprare din mediu acid.

Reproductibilitatea rezultatelor a fost foarte bună pentru băile de sulfat; pentru băile de cianuri, în special în plan vertical, s-au obținut date mai puțin reproductibile. Astfel, pe o serie de electrozi, sau chiar pe anumite porțiuni ale aceluiași electrod, depunerile au prezentat atît abateri pozitive cît și negative față de grosimea stratului din zona superioară (fig. 1 b).

Influența exercitată de către distanța dintre electrozi asupra repartiției metalului, pentru electrodepunerea nichelului, este reprezentată în fig. 2. Micșorarea distanței anod-catod (S) conduce la obținerea unor depuneri mai uniforme; astfel, la un raport S/L = = 0,4 abaterea grosimilor straturilor de nichel nu depășește 10% pentru aproximativ 80% din dimensiunea plăcii catodice.

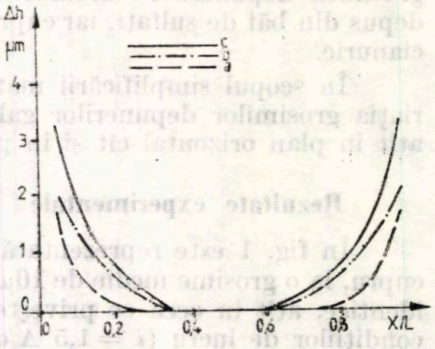


Fig. 2. Influența distanței dintre electrozi asupra grosimii depunerilor catodice de nichel (secțiune orizontală). Raportul dintre distanța dintre electrozi și lățimea electrozilor: 0,4 (a), 0,8 (b) și 1,2 (c).

Pentru a studia influența factorilor de finitudine s-a urmărit variația grosimii depunerilor de nichel în cazul în care catodul a fost constituit din 2 și respectiv 3 plăci de dimensiuni reduse (fig. 3). Concentrarea liniilor de curent pe zonele marginale este în aceste cazuri mult mai puternică, anvergura zonelor în care depunerile au o grosime uniformă reducîndu-se simțitor.

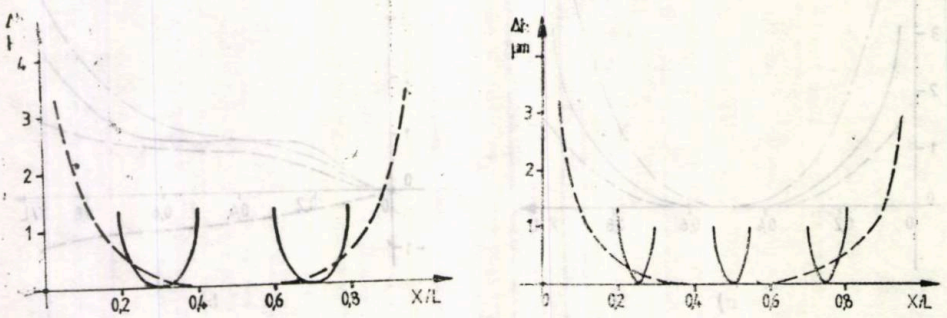


Fig. 3 Influența factorilor de finitudine asupra distribuției metalului (secțiune orizontală):
a — doi catozi de dimensiuni finite
b — trei catozi de dimensiuni finite

Interpretarea rezultatelor experimentale

Distribuția metalului și implicit a curentului în reactoare electrochimice are un aspect eliptic, indiferent de valorile absolute ale factorilor geometrici. Această constatare, cunoscută în practică sub numele de efect

de margine, și-a găsit explicarea teoretică în lucrările lui Parrish și Newman [6]. Pornind de la ecuația lui Laplace:

$$\frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial E^2} = 0 \qquad (1)$$

Parrish și Newman au ajuns la următoarea distribuție bidimensională curentului într-un reactor electrochimic plan-paralel, cu pereți infiniți:

$$\frac{i}{i_{med}} = \frac{\varepsilon \cos h\varepsilon/k(\tanh^2 \varepsilon)}{\sqrt{\sinh^2 \varepsilon - \sinh^2(2x - L) \cdot \varepsilon/L}} \qquad (2)$$

unde $\varepsilon = \pi L/2s$, $K(m)$ — reprezintă integrala complet eliptică de speța I, $i_{med} = \frac{1}{L}\int_0^L i_{(x)}\, dx$, L — Lungimea electrozilor și S — distanța dintre electrozi.

Reprezentarea grafică a ultimei dependențe are evident o formă eliptică și exprimă distribuția primară a curentului, fiind determinată exclusiv de particularitățile cîmpului electric și ale factorilor geometrici prestabiliți (dimensiunile electrozilor și distanța dintre ei). Este deci de așteptat să înregistrăm în toate reactoarele electrochimice o mare asimetrie în repartiția curentului pe suprafața electrozilor, atît în plan vertical, cît și orizontal.

Reprezentînd grafic (fig. 4) dependența exprimată de relația 2 se observă o diferență sensibilă între curba obținută pe baza rezultatelor experimentale (linie punctată) și cea calculată, mai ales pentru valori ridicate ale raportului S/L.

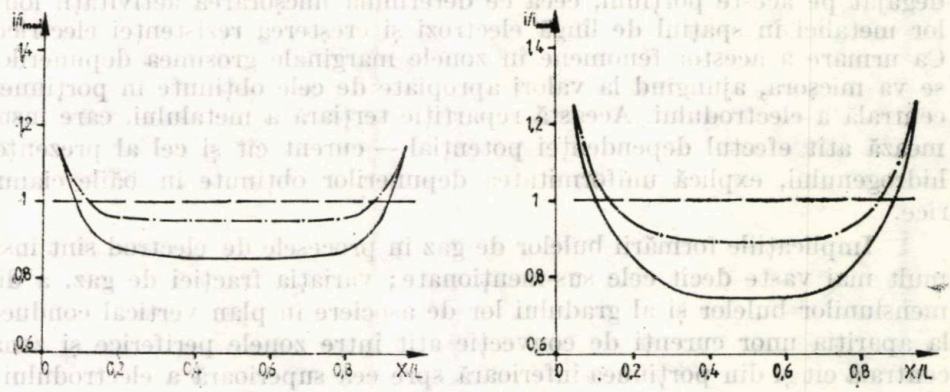


Fig. 4. Distribuția primară a curentului (linie continuă) și distribuția metalului (linie punctată). Raportul între distanța dintre electrozi și lățimea electrozilor: 0,4(a) și 1(b)

Distribuția reală a curentului se abate deci de la distribuția primară, deoarece mărimea densității de curent în orice punct este legată de valoarea locală a supratensiunii. Modificarea distribuției de curent provocată

de polarizație, cunoscută sub denumirea de distribuție secundară a curentului, conduce la o uniformizare a depunerii (fig. 4), ca urmare a dependenței dintre supratensiune și densitate de curent:

$$\eta = a + b \lg i \qquad (3)$$

Valorile constantelor a și b specifice fiecărui proces de electrod, exprimă mărimea abaterii repartiției secundare față de repartiția primară a curentului. Astfel, în băile de cuprare din cianuri, în care creșterea curentului determină o variație mai accentuată a supratensiunii, se obțin depuneri mai uniforme, cu o distribuție sensibil diferită față de repartiția primară de tip Laplace.

Pentru electrolizoarele care introduc factori de finitudine nu s-au elaborat modelele matematice de calcul, problema repartiției curentului efectuîndu-se numai prin experiment. Rezultatele experimentale conținute în fig. 3 arată însă cît de neuniformă poate fi repartiția de curent în anumite electrolizoare, ceea ce conduce fie la consumuri mari de energie, fie la uzura prematură a electrozilor. O astfel de distribuție s-a înregistrat și în băile de cianuri, ceea ce arată o influență preponderentă a factorilor geometrici asupra celor electrochimici.

Considerațiile teoretice expuse mai sus explică particularitățile repartiției curentului în cazul unor electrolizoare care funcționează cu randament foarte ridicat, de pete 95%. Acesta este cazul băilor galvanice pentru depunerea nichelului și cuprului din mediu de sulfați; în băile de cianuri (fig. 1), în care randamentul de curent este de aprox. 50%, distribuția metalului este influențată și de degajarea hidrogenului la catod.

Valorile inițial mai ridicate ale curentului pe marginile electrozilor, în plan orizontal și vertical, conduc la creșterea volumului de hidrogen degajat pe aceste porțiuni, ceea ce determină micșorarea activității ionilor metalici în spațiul de lîngă electrozi și creșterea rezistenței electrice. Ca urmare a acestor fenomene în zonele marginale grosimea depunerilor se va micșora, ajungînd la valori apropiate de cele obținute în porțiunea centrală a electrodului. Această repartiție terțiară a metalului, care însumează atît efectul dependenței potențial — curent cît și cel al prezenței hidrogenului, explică uniformitatea depunerilor obținute în băile cianurice.

Implicațiile formării bulelor de gaz în procesele de electrod sînt însă mult mai vaste decît cele sus-menționate; variația fracției de gaz, a dimensiunilor bulelor și al gradului lor de asociere în plan vertical conduce la apariția unor curenți de convecție atît între zonele periferice și zona centrală cît și din porțiunea inferioară spre cea superioară a electrodului; efectul acestor fenomene s-a constatat experimental printr-o reproductibilitate mai slabă a rezultatelor obținute în băile cianurice (fig. 1).

Luîndu-se în considerație dependența dintre conductibilitatea electrolitului (k) și fracția de gaz precum și procesul de asociere al bulelor, ne-am propus să stabilim o relație cantitativă care să exprime influența degajării hidrogenului, exclusiv prin variația conductibilității, asupra distribuției de curent. Astfel, introducînd în ecuația bilanțului de tensiune

relația lui Bruggeman pentru determinarea conductibilității într-un punct situat la distanța y de limita inferioară a electrodului:

$$k_y = k(1 - f_y) \tag{4}$$

și a vitezei ascensionale [7]:

$$v_a = v_0\left(1 + \frac{1}{3}f_y\right) \tag{5}$$

se obține:

$$\frac{df_y}{dy} = \frac{RT}{zf} \cdot \frac{V \cdot k}{p \cdot S \cdot v_0} \frac{(1 - f_y)^{3/2}}{\left(1 + \frac{1}{3}f_y\right)} = \frac{H \cdot S}{L} \frac{(1 - f_y)^{3/2}}{\left(1 + \frac{1}{3}f_y\right)} \tag{6}$$

unde v_0 reprezintă viteza ascensională a bulelor individuale, V — tensiunea iar parametrul gaz — efect $H = \dfrac{RTVkL}{zFpS^2v_0}$.

Rezolvînd ecuația (6) s-a determinat expresia fracției de gaz:

$$f_y = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{10}H \cdot \frac{y}{L}\right)^2} \tag{7}$$

și implicit distribuția curentului:

$$i_y = \frac{V \cdot k_y}{S} = \frac{V \cdot K}{S} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{10}H \cdot \frac{y}{L}\right)^3} \tag{8}$$

$$i_{med} = \frac{1}{L}\int_0^L i_y dy = \frac{V \cdot K}{S \cdot L}\int_0^L \frac{dy}{\left(1 + \frac{3}{10}H \cdot \frac{y}{L}\right)^3} = \frac{V \cdot K}{S} \cdot \frac{\frac{10}{6}\left(\frac{9H}{100} + \frac{6}{10}\right)}{\left(1 + \frac{3}{10}H\right)} \tag{9}$$

$$\frac{i_y}{i_{med}} = \frac{\left(1 + \frac{3}{10}H\right)^2}{\frac{10}{6}\left(\frac{9H}{100} + \frac{6}{10}\right) \cdot \left(1 + \frac{3}{10}H\frac{y}{L}\right)^3} \tag{10}$$

Relația de mai sus permite stabilirea geometriei electrolizorului și a condițiilor de lucru astfel încît să se realizeze o distribuție cît mai uniformă a curentului.

Concluzii

Dat fiind numărul mare de reactoare electrochimice care funcționează în diferite ramuri industriale, cunoașterea distribuției de curent constituie unul din factorii determinanți în perfecționarea tehnologiilor. În lucrare, pe baza unor determinări experimentale, s-a arătat influența exercitată de factorii geometrici și electrochimici asupra distribuției de curent în electrolizoare.

Datele experimentale și modelul matematic, prezentat conduc la concluzia că pentru fiecare sistem electrochimic, caracterizat de o anumită dependență între curent și supratensiune, se poate determina sau calcula o dispunere geometrică care să asigure repartiția cît mai uniformă a curentului și prin aceasta o încărcare relativ constantă a întregii suprafețe a electrozilor.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. Pickett*, Electrochemical reactor design, Ed. Elsevier scientific publishing company, New York, 1977.
2. *A. T. Kuhn*, Industrial electrochemical process, Ed. Elsevier scientific publishing company, 1971.
3. *J. S. Newman*, Advances in Electrochemical engineering, Vol. 5, New York, 1967.
4. *J. S. Newman*, Electrochemical systems, Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1973.
5. *D. J. Pickett, K. L. Ong*, Electrochim., Acta, 19, 1974, 875.
6. *W. R. Parrish, . Newman*, J. Electrochem. Soc., 117, 1970, p. 43.
7. *O. Iordache, O. Munteanu*. I. E.C. Fundamentals, 20, 10981, p. 217

Current Distribution in Electrochemical Reactors

The present work points out the influence exerted by the geometric and electro — chemical factors on the current distribution in the electrochemical reactors. The experiments concerning the secondary and tertiary distribution of current were performed in electroplating baths for deposits of nickel and copper. For the processes of electrodeposition accompanied by the setting-free of gas, the work brings forward a model for the estimation of current distribution.

C.Z.: 66.066|.067
628.54
542.66

PROCEDEU PENTRU EPURAREA APELOR PE PLATFORMELE CHIMICE CARE PRELUCREAZĂ MINEREURI DE SULF ȘI FOSFOR.

SZ. LANYI, CRISTINA HAJDU, IRINA CONSTANTINESCU, A. VERESTOY, I. CONSTANTINESCU*

Platformele chimice care prelucrează minereuri pe bază de sulf și fosfor pun probleme deosebite din punct de vedere al poluării mediului înconjurător. Lucrarea de față își propune elaborarea unei tehnologii de epurare a apelor reziduale cu conținut de P_2O_5.

În etapa actuală creșterea impresionantă a populației pe toate meridianele globului, a pus în fața industriei agro-alimentare probleme deosebit de complexe, de a căror rezolvare depinde în mare măsură viitorul omenirii.

Unul din factorii care pot contribui în mod eficient la rezolvarea problemei alimentare este industria chimică cu ramura producătoare de îngrășăminte minerale.

Administrarea acestora pe solurile sărace, aride sau chiar cele cu calități superioare, dar suprasolicitate în urma unor culturi repetate, permite obținerea unor recolte sporite, cantități suplimentare greu de obținut în condiții normale și care cîntăresc apreciabil în balanța deficitară a produselor alimentare.

Îngrășămintele fosfatice, avînd largi utilizări, ocupă o importantă pondere în cadrul industriei îngrășămintelor minarele. Folosirea în cantități sporite a îngrășămintelor fosfatice reprezintă un factor pozitiv față de scopul urmărit, dar în același timp pune probleme deosebite din punct de vedere al poluării mediului înconjurător.

Cunoștințele actuale nu permit stabilirea de limite exacte între cantitatea de fosfor necesară de a exista în apă în vederea asigurării hranei pentru organismele din apă și excedentarul care creează cu adevărat probleme din punctul de vedere al poluării. Dar dacă primul aspect al problemei este relativ ușor de rezolvat, atunci cînd se constată un deficit de fosfor și ca urmare a acestuia un slab efect al procesului de autoepurare, prin introducerea unei cantități complementare de fosfor, ce de al doilea aspect, acela al poluării, capătă implicații deosebite punînd în fața cercetătorilor probleme încă nerezolvate din punctul de vedere al tehnologiilor de depoluare.

* Șef lucrări dr. ing.; Asistent ing.; Șef lucrări dr. ing; Ing.; Prof. dr. ing., catedra Chimie anorganică

Principalele surse impurificatoare cu derivaţi anorganici ai sulfului şi fosforului sînt : apele provenite de la platformele chimice care produc îngrăşăminte fosfatice şi apele de precipitaţii care levighează îngrăşămintele fosfatice administrate pe soluri, cu ajutorul cărora noxele ajung la nivelul apelor freatice sau apelor de suprafaţă.

Deci în cazul compuşilor cu sulf şi fosfor, apar două fenomene distincte ale poluării : o poluare primară localizată, predominantă în cadrul platformelor chimice care prelucrează minereuri de sulf şi fosfor şi o poluare secundară, generalizată în zonele agricole unde are loc fertilizarea solurilor cu îngrăşăminte fosfatice.

În ceea ce priveşte forma sub care se găsesc compuşii cu sulf şi fosfor, aceasta diferă foarte mult, ei apărînd atît în formă solubilă (acid sulfuric, acid fosforic, fosfaţi mono şi dicalcic, compuşi organici) cît şi în formă insolubilă (suspensii coloidale sau grosiere). Acest lucru complică stabilirea unor procedee unitare de tratare cu rezultate satisfăcătoare în ceea ce priveşte randamentul de îndepărtare al tuturor compuşilor cu fosfor sau de neutralizare a efectelor nocive din soluri şi apele freatice.

Abordînd problema poluării apelor cu derivaţi ai sulfului şi fosforului expunem în prezenta lucrare un procedeu de epurare a apelor uzate, rezultate în cadrul unei platforme care prelucrează minereuri pe bază de sulf şi fosfor, care să conducă la evitarea poluării primare.

Modelul de apă pe care s-au efectuat studiile avea compoziţia (exprimată în mg/l PO_4^{3-}); fosfaţi insolubili 4 mg/l, fosfaţi solubili 26 mg/l, fosfaţi total 30 mg/l. Fiind vorba de un model preparat în laborator, alte impurităţi nu erau prezente. Procedeul propus de precipitare — adsorbţie utilizează ca material adsorbant, alumina calcinată, bazîndu-se pe posibilităţile de reacţie ale fosfaţilor în soluţia apoasă, cu alumina. În experimentări a fost folosită alumina calcinată indigenă, cu dimensiunile particulelor pînă la 100 microni, şi suprafaţa specifică de 10 m^2/g.

Determinările au urmărit, influenţa pH-ului soluţiei, forme de adăugare a aluminei, raportului PO_4^{3-}/Al_2O_3 şi temperaturii, asupra cineticii reacţiei fosfaţilor cu alumina.

Influenţa pH-ului asupra cineticii procesului respectiv s-a dovedit de primă importanţă. Datele cinetice la diferite valori ale pH-ului prezentate în fig. 1, indică că îndepărtarea compuşilor solubili cu fosfor utilizînd alumina, a fost foarte rapidă în primele 2 ore. În perioada de la 2 la 24 ore, viteza reacţiei descreşte simţitor, după care ea devine aproape liniară. Se observă, de asemenea, că viteza eliminării compuşilor cu fosfor a crescut mult cu descreşterea pH-ului. La pH = 4, pentru conţinutul iniţial de 30 mg/l PO_4^{3-} din care 26 mg/l solubil, nu s-a mai observat eliminarea fosfatului după cca. 8 ore. La valori ale pH-ului peste 6, viteza pe întreg parcursul celor 24 de ore

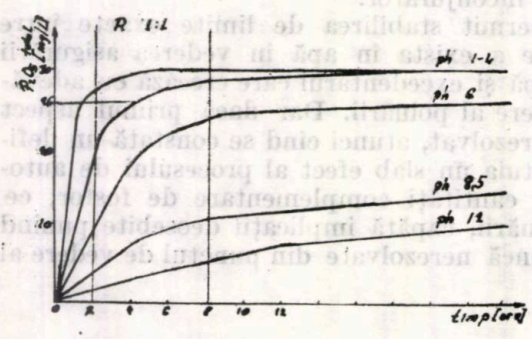


Fig. 1 — Influenţa pH-ului în procesul de îndepărtare a P_2O_5 din soluţii

a variat sensibil, avînd valori mai ridicate pe măsură ce pH-ul scade.

Influenţa hotărîtoare pe care o are pH-ul a putut fi explicată datorită faptului că la valori foarte scăzute ale acestuia, se vor regăsi în soluţie cantităţi mai mari de ioni de aluminiu proveniţi din Al_2O_3, fapt care permite mărirea substanţială a vitezei de reacţie între ionii de PO_4^{3-} şi Al^{3+}. Supusă soluţia unor observaţii microscopice s-a constatat apariţia unor cristale hexagonale de $ALPO_4$ de dimensiuni extrem de mici (de ordinul micronilor) care confirmă transformarea compuşilor cu fosfor din forma solubilă în forma insolubilă.

Pentru aplicarea procedeului în condiţii tehnologice, faptul că pH-urile acide asigură viteze mai mari de eliminare a compuşilor cu fosfor, reprezintă un avantaj real, ţinînd cont că în majoritatea lor apele poluate au pH-uri acide.

În ceea ce priveşte forma de adăugare a aluminei s-au realizat încercări prin introducerea aluminei în formă solidă şi introducerea unor suspensii coloidale de diverse concentraţii (de la 0,1 la 10 mg/l).

S-a constatat că introducerea aluminei în formă solidă în apa care conţine ca impurităţi compuşi ai fosforului, nu permite eliminarea decît într-o mică măsură a acestora, în timp ce introducerea sub formă de suspensii coloidale (fig. 2) permite eliminarea într-o măsură mult mai mare.

Apreciem că o concentraţie a soluţiei coloidale între 0,1 şi 1 mg/l Al_2O_3 este cea mai indicată, deoarece o concentraţie mai mare (10 mg/l) cu toate că permite o purificare mai avansată, creează probleme în etapa următoare, a îndepărtării fracţiunii coloidale, cînd va impune un consum sporit de coagulant.

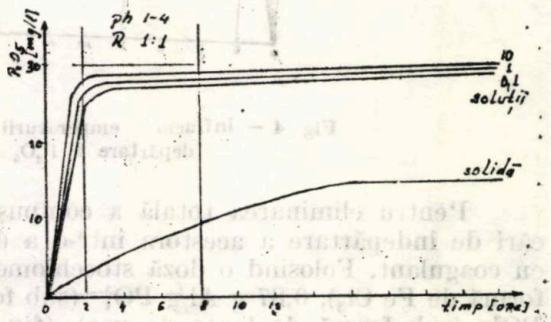


Fig. 2 — Influenţa formei de administrare a aluminei în procesul de îndepărtare a P_2O_5 din soluţii.

Studiind influenţa raportului (R) între conţinutul în fosfaţi al apei şi alumina introdusă (fig. 3), se observă că mărind doza suspensiei de alumină de la un raport de 1 : 0,1 (PO_4^{3-} ; Al_2O_3) pînă la un raport de 1 :1 cantitatea eliminată de compuşi cu fosfor este de peste 90 % în timp ce creşterea în continuare a raportului de pînă la 1 : 10 nu mai influenţează sensibil.

Studiul influenţei temperaturii asupra eliminării compuşilor cu fosfor, (fig. 4) a permis să se constate că aceasta nu joacă un rol esenţial, fapt deosebit de important în special pentru posibilităţile de aplicare în condiţii naturale.

Cercetările efectuate au reliefat că prin acest procedeu, este posibilă îndepărtarea substanţială dar totuşi parţială a compuşilor cu fosfor solubili, de altfel a celor care incomodează în cea mai mare măsură.

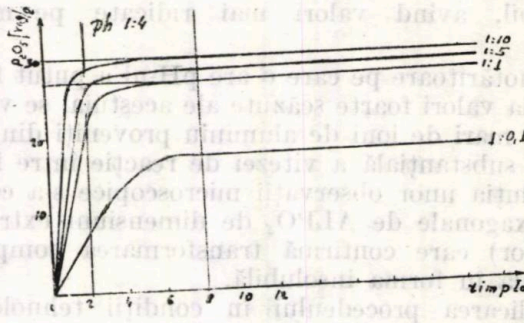


Fig. 3 — Influența raportului (R) între alumină și P_2O_5 în procesul de îndepărtare a P_2O_5 din soluții

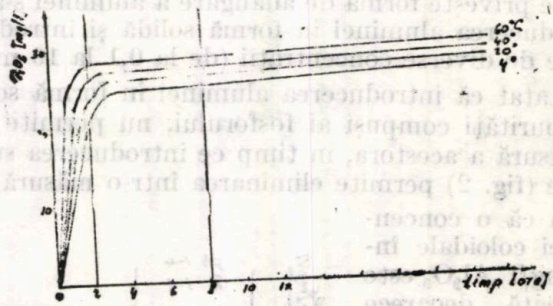


Fig. 4 — Influența temperaturii în procesul de îndepărtare a P_2O_5 din soluții

Pentru eliminarea totală a compușilor cu fosfor, s-au făcut încercări de îndepărtare a acestora într-o a doua etapă printr-un tratament cu coagulant. Folosind o doză stoechiometrică de 1,7 g Fe/g PO_4^{3-} (sub formă de $FeCl_3$), 0,87 g Al/g PO_4^{3-} (sub forma de $Al_2(SO_4)_3$ și 2,1 g Ca/g PO_4^{3-} (sub formă de lapte de var), (fig. 5.), s-a ajuns la concluzia că cel mai indicat este laptele de var, întrucît cu toate că doza este mult mai ridicată față de ceilalți doi coagulanți se realizează, concomitent și procesul de neutralizare (în eventualitatea prezenței acidului sulfuric ca impuritate).

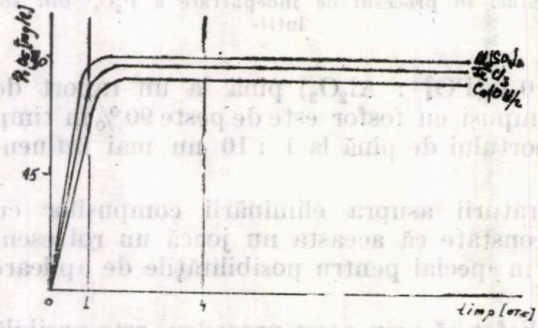


Fig. 5 — Influența coagulantului asupra procesului de îndepărtare a P_2O_5 din soluții

Datele experimentale au permis elaborarea tehnologiei de depoluare a apelor care conțin compuși cu fosfor sub diferite forme, atît solubili cît și insolubili. Tehnologia preconizată comportă trei

operații distincte: precipitarea și adsorbția compușilor solubili, coagularea compușilor insolubili concomitent cu neutralizarea și în final decantarea.

Epurarea industrială a apelor reziduale respective s-ar putea realiza fie discontinuu într-un singur bazin, fie continuu în 3 bazine succesive, dimensionate corespunzător. În cazul în care coagulantul se face cu clorură ferică sau sulfat de aluminiu, este necesar un al patrulea bazin de neutralizare finală.

Rezultatele experimentale ne-au permis să tragem concluzia că aplicarea unui procedeu complex de precipitare — adsorbție, floculare, neutralizare și decantare, poate conduce la depoluarea apelor uzate cu conținut de diverși compuși cu fosfor.

BIBLIOGRAFIE

1. *Meinck F.*, Industrie Abwässer — Stuttgart Gustav Fischer, Verlag-1970
2. *Negulescu M., și colaboratorii*, Epurarea apelor uzate industriale, Editura Tehnică, 1968
3. *Pozin M. E.* Tehnologia îngrășămintelor minerale, Editura tehnică, 1970
4. x x x Protecția calității apelor și epurarea apelor reziduale Manual de perfecționare, CNA, 1975
5. *Sherwin K. A.* Effluents from the Manufacture of superphosphate and compound fertilisers, Chemistry and Industry, No. 10, oct., 1955
6. *Weber J.* Water chemystry. Preslyver Ed. New York, 1979

The Proceeding of the Purification of Water from the Chemical Plants which Manufacture the Sulphur and Phosphorus Rocks.

In this paper it is presented the synthesis of the research results made in order to eliminate total the soluble and insoluble phosphorus compounds from waste water of phosphorus fertilizers industry by the precipitation and adsorption of them as aluminium phosphate by the help of alumine calcinated.

The removing of the soluble compounds by the precipitation with alumina combinated with the elimination of the insoluble compounds with phosphorus by flocculating and settling is a proceeding of the industrial purification of the waste water.

C.Z.: 541.13: 543.062

CONSIDERAŢII ASUPRA CALITĂŢII DEPUNERILOR ELECTROLITICE DE ALIAJE TERNARE Cu—Sn—Pb IN FABRICAREA [CUZINETILOR

RODICA V. CĂTUNEANU, CORNELIA BEJAN, ILEANA NICULESCU, LIGIA STOICA, FLORINA GRIGORESCU*

Calitatea depunerilor electrochimice de aliaje ternare Cu—Sn—Pb din băile fluoroboraţi depind de puritatea $H(BF_4]$.

Prezenţa H_3BO_3 ca impurităţi în fluoroboraţi conduce la depuneri neuniforme şi friabile.

În lucrare se prezintă o metodă de determinare a H_3BO_3 şi $[BF_4]^-$ unul în prezenţa celuilalt.

Metoda se bazează pe colorimetrarea complexului $[BF_4]^-$ albastru metilen la $\lambda = 580$ nm după transformarea integrală a H_3BO_3 în HBF_4.

Metoda de control se utilizează pentru a stabili condiţiile de puritate ale fluoroboraţilor utilizaţi la depunerile electrochimice de aliaje ternare Cu—Sn—Pb în producţia de cuzineţi.

Utilizarea fluoroboraţilor la obţinerea depunerilor electrochimice de aliaje ternare în fabricaţia cuzineţilor impune condiţii deosebite de puritate pentru aceste produse.

Depunerile de aliaje ternare Cu—Sn—Pb obţinute electrochimic din soluţii de fluoroboraţi de: Cu, Sn şi Pb, trebuie să fie foarte aderente şi uniforme, condiţii ce depind de o bună prelucrare a suprafeţei piesei, ca şi de calitatea băii de fluoroboraţi.

Din practica industrială s-a constatat că un exces de H_3BO_3 sau HF în baia de fluoroboraţi — în condiţii de prelucrare excepţională a suprafeţelor — conduce la depuneri de aliaje ternare friabile, sau neuniforme. Prezenţa H_3BO_3 sau a HF în băile de fluoroboraţi este condiţionată de puritatea materiilor prime utilizate, de aceea este necesar un control riguros şi rapid al calităţii acestor produse, atît în faza finală, cît şi în fazele intermediare.

Materiile prime utilizate la obţinerea fluoroboraţilor sînt $H[BF_4]$ şi săruri solubile de Cu, Sn, Pb, în consecinţă realizarea unor produse de calitate impune folosirea şi a materiilor prime de puritate avansată. Sărurile solubile de Cu, Sn, Pb de puritate avansată nu ridică probleme în ceea ce priveşte controlul purităţii spre deosebire de $H[BF_4]$.

---

* Şef lucrări dr. ing.; Prof. dr. ing.; Conf. dr. ing., Conf. dr. ing.; catedra Chimie anorganică; Ing., Intrep. Rulmentul — Braşov.

În literatura de specialitate [1—6] sînt indicate o serie de metode de determinare cantitativă a $H[BF_4]$, metode ce nu pot fi aplicate direct în cazul de faţă.

Acidul fluoboric obţinut fie prin hidroliza BF_3 (1), fie prin reacţia dintre H_3BO_3 şi HF (2, 3]) conţine cantităţi variabile de H_3BO_3 şi HF [7].

$$4BF_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3H\,BF_4 \quad (1)$$

$$H_3BO_3 + 3HF \xrightarrow{\text{rapid}} H[BF_5OH] + 2H_2O \quad (2)$$

$$H\,[BF_5OH] + HF \xrightarrow{\text{lent}} H[BF_4] + H_2O \quad (3)$$

De asemenea $H[BF_4]$ fiind un acid tare, cunoscut numai în soluţie, ionizează după reacţia de echilibru (4)

$$H[BF_4] \rightleftarrows [BF_4]^- + H^+ \quad (4)$$

ar anionul complex $[BF_4]^-$ ionizează mai mult sau mai puţin — funcţie de condiţii — în BF_3 şi ionul F^-; trifluorura hidrolizînd la rîndul ei în $B(OH)_3$ şi HF (5,6)

$$[BF_4]^- \rightleftarrows BF_3 + F^- \quad (5)$$

$$BF_3 + 3H_2O \rightleftarrows B(OH)_3 + 3HF \quad (6)$$

În consecinţă în final soluţiile concentrate de $H[BF_4]$ conţin H_3BO_3 şi HF ca produşi de ionizare şi hidroliză ai $H[BF_4]$, deci fluoroboraţii de Cu, Sn, Pb vor conţine şi ei aceste produse, cu toate că se utilizează materii prime pure.

În general fluoroboraţii — săruri solubile în apă — se obţin prin dizolvarea oxizilor metalici, a hidroxizilor sau carbonaţilor în $H[BF_4]$ sau prin reacţii $H[BF_4]$ cu fluoruri metalice [7]. În oricare din aceste cazuri, se impune utilizarea unor oxizi, hidroxizi sau săruri, pure, deci singurele impurităţi conţinute de fluoroboraţi sînt cele aduse de $H[BF_4]$.

Determinarea cantitativă a ionului BO_3^{3-} atît în $H[BF_4]$ cît şi în fluoroboraţi, ridică probleme, deoarece acesta se află în prezenţa $H[BF_4]$ şi HF.

Metodele indicate de literatura de specialitate pentru determinarea cantitativă a $H[BF_4]$ gravimetrice (precipitare cu nitron) colorimetrice (complexare cu albastru metilen sau tetrafenil arsoniu) şi volumetrice (titrare cu NaOH) conduc la rezultate nereproductibile, datorită prezenţei H_3BO_3 sau HF.

Determinarea $H[BF_4]$ prin complexare cu clorură sau bromură de tetrafenil arsoniu şi apoi colorimetrare, conduce la rezultate reproductibile, dar acest reactiv obţinîndu-se destul de dificil, s-a încercat posibilitatea utilizării unui reactiv mai accesibil şi realizarea unei metode rapide, eficiente şi reproductibile în condiţii uzinale. În acest caz, utilizînd datele din literatură [1,4—6, 8—14] s-a testat posibilitatea complexării ionului $[BF_4]^-$ cu diverşi reactivi organici (acid carminic, alizarina, chinalizarină, albastru de metilen, curcumină, azometin H) în prezenţa H_3BO_3, HF şi a ionilor Cu^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} etc.

Rezultatele cele mai bune, s-au obținut prin complexarea ionului $[BF_4]^-$ cu albastru metilen. Ionul $[BF_4]^-$ formează cu albastru metilen un complex care este mai solubil în dicloretan sau diclormetan, decît în apă. Complexul format și extras în solventul organic este colorimetrat la $\lambda = 580$ nm.

Pentru a stabili condițiile de formare a complexului ion — pereche $[BF_4]^-$ — albastru metilen în prezența H_3BO_3, s-a testat capacitatea de formare de complecși cu albastru de metilen (AM) a acizilor individuali: $H[BF_4]$ și H_3BO_3 preparîndu-se în acest scop soluții stoc de concentrații 10^{-3} N de $H[BF_4]$ p. a Merk și H_3BO_3 p. a Reactivul.

Influența HF asupra complexului ion-pereche $[BF_4]^-$ albastru metilen a fost testată în domeniul 0,1—2 cm³ soluție NH_4F_2H 4M (0,0228 —0,456 g) — tabelul 1.

Tabelul 1

Proba	NH_4F_2H (4M) (cm³)	H_2O (cm³)	A.M. (0,08%) (cm³)	ε
1	0,1	24,9	2	0,05
2	0,5	24,5	2	0,05
3	1,0	24,0	2	0,07
4	2,0	23,0	2	0,07
5	0,5	24,5	2	0,05
6	1,0	24,0	2	0,07
7	2,0	23,0	2	0,07

Se observă că în acest domeniu de concentrații, ionul $[HF_2]^-$ formează într-o mică măsură un complex cu albastru de metilen (A. M) ceea ce conduce la o influență neînsemnată asupra absorbanței complexului $[BF_4]^-$ AM.

Modul de lucru adoptat a fost următorul: volume exacte de soluții de determinat au fost introduse într-o pîlnie de separare peste care s-a adăugat apă distilată pînă la un volum de 25 cm³ și 2 cm³ de soluție de albastru metilen 0,08%.

După omogenizare se adaugă 10 cm³ dicloretan p. a. și se agită energic timp de 5 minute. Extractul organic separat de soluția apoasă se colorimetrează la un fotocolorimetru tip SPEKOL — Karl Zeiss Yena în cuva de 1 cm³ și la $\lambda = 580$ nm. Probele au fost colorimetrate față de soluția martor (1 cm³ soluție NH_4F_2H + 24 cm³ H_2O + 2 cm³ soluție 0,08%AM + 10 cm³ dicloretan).

Din determinările calitative asupra acizilor simpli și în amestec, s-a constatat că H_3BO_3 nu formează complecși extractibili cu soluție de albastru metilen 0,08% — tabelul 2.

Din tabel se constată că absorbanța complexului ion-pereche $[BF_4]^-$ — A.M. este determinată de concentrația ionului $[BF_4]^-$ și independentă de concentrația H_3BO_3 ceea ce a condus la concluzia că H_3BO_3 nu influențează formarea complexului $[BF_4]^-$ — A. M.

Pentru determinarea cantitativă a H_3BO_3 și $H[BF_4]$ din amestec s-a pus la punct următoarea metodă: inițial se determină colorimetric

Tabelul 2

Nr.	$H_3BO_3 \cdot 10^{-3}$ n		$H[BF_4] \cdot 10^{-3}$ n		$H_3BO_3 + H[BF_4]$		ε
	(cm^3)	$(g) \cdot 10^{-5}$	(cm^3)	$(g) \cdot 10^{-5}$	(cm^3)	$(g) \cdot 10^{-5}$	
1.	1,0	6,18	—	—	—	—	0
2.	1,5	9,27	—	—	—	—	0
3.	2,0	12,36	—	—	—	—	0
4.	3,0	18,54	—	—	—	—	0
5.	4,0	24,72	—	—	—	—	0
6.	—	—	0,5	4,39	—	—	0,29
7.	—	—	1,0	8,78	—	—	0,575
8.	—	—	1,5	13,17	—	—	0,845
9.	—	—	2,0	17,56	—	—	1,17
10.	—	—	2,5	21,95	—	—	1,45
11.	—	—	—	—	1+0,5	6,18+4,39	0,29
12.	—	—	—	—	1+1,0	6,18+8,78	0,58
13.	—	—	—	—	1+1,5	6,18+13,17	0,85
14.	—	—	—	—	2+1,5	12,36+13,17	0,852

$H[BF_4]$ din probă și în altă probă, identică cu prima, se trece H_3BO_3 integral în $H[BF_4]$ cu ajutorul soluției NH_4F_2H4M, după care se determină colorimetric $H[BF_4]$ total. Astfel, prin diferență se determină concentrația H_3BO_3.

Concentrația în $H[BF_4]$ se citește pe curba etalon absorbanță, concentrație, construită cu ajutorul soluției etalon de H_3BO_3 în modul

Tabelul

Proba	$H_3BO_3 \cdot 10^{-3}$ n		$HBF_4 \cdot 10^{-3}$ n		$HF_2 \cdot 4M$ (cm^3)	H_2O (cm^3)	A MO0,08% (cm^3)	Obs.* ε
	(cm^3)	$g,10^{-5}$	(cm^3)	$g \cdot 10^{-5}$				
1	0,5	3,09	0,5	4,39	1	8,0	2	0,375
2	0,5	3,09	0,5	4,39	1	8,0	2	0,38
3	—	—	0,5	4,39	1	8,5	2	0,13
4	0,5	3,09	1,0	8,78	1	7,5	2	0,50
5	1,0	6,18	0,5	4,39	1	7,5	2	0,60
6	1,0	6,18	1,0	8,78	1	7,0	2	0,71
7	1,0	6,18	1,0	8,78	1	7,0	—	0,71

următor: volume de soluție $H_3BO_3 \cdot 10^{-3}N$ (0,5; 1,0; 2,0 cm^3) exact măsurate, sînt trecute în pahare de polietilenă, peste care se adaugă 1 cm^3 soluție NH_4F_2H — 4M și apă distilată pînă la 10 cm^3. Se lasă în repaus 20 ore pentru desăvîrșirea reacției (7)

$$H_3BO_3 + 2NH_4F_2H \rightarrow H(BF_4) + 3H_2O + 2NH_3 \qquad (7)$$

apoi se adaugă apă distilată pînă la volumul de 25 cm^3 și probele sînt trecute în pîlnii de separare, adăugîndu-se 2 cm^3 soluție A.M. 0,08% și 10 cm^3 dicloretan p. a. Se agită energic timp de 5 minute cele două

Proba	H_3BO_3 (cm^3)	$H[BF_4]$ (cm^3)	HF_2 cm^3	H_2O (cm^3)	A M (cm^3)	Pb^{2+} (cm^3) g	
					10^{-5}	10^{-5}	
1	0,5	0,5	1	22,5	2	0,5	10,35
2	0,5	0,5	1	22	2	1,0	20,7
3	0,5	0,5	1	22,5	2	—	—
4	0,5	0,5	1	22	2	—	—
5	0,5	0,5	1	22,5	2	—	—
6	0,5	0,5	1	22	2	—	—
7	0,5	0,5	1	22,5	2	—	—
8	0,5	0,5	1	22	2	—	—
9	0,5	0,5	1	22,5	2	—	
10	0,5	0,5	1	23	2	—	
11	0,5	0,5	1	20,5	2	0,5	10,3

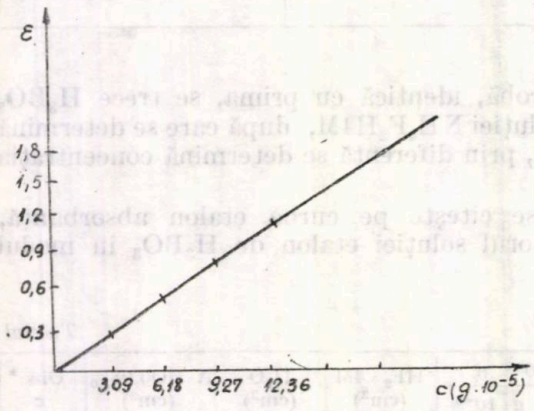


Fig. 1

faze şi apoi se separă extractul organic care se colorimetrează, utilizînd soluţie martor, (fig. 1).

În tabelul 3 sînt indicate absorbanţele diverselor amestecuri de H_3BO_3 şi $H[BF_4]$, determinate ca mai sus.

În cazul amestecurilor de H_3BO_3 şi $H[BF_4]$ determinarea cantitativă a $H[BF_4]$ are loc în prezenţa ionului $[HF_2]^-$ astfel: proba ce conţine amestecul celor doi acizi se aduce într-o pîlnie de separare, se adaugă 1 cm^3 soluţie NH_4F_2H-4M, apoi apă distilată pînă la 25 cm^3 şi 2 cm^3 soluţie AM 0,08% şi se extrage complexul $[BF_4]^-$ — AM cu 10 cm^3 dicloretan prin agitare energică, timp de 5 minute. S-a adoptat acest mod de lucru, pentru a avea toate determinările efectuate în aceleaşi condiţii, eventualele erori aduse de diverşii reactivi fiind astfel înlăturate. Acest mod de lucru este posibil, deoarece reacţia (7) nu este instantanee, ea desfăşurîndu-se în timp.

Aplicarea acestei metode la controlul fluoroboraţilor a necesitat studiul influenţei ionilor metalici asupra absorbanţei complexului ion-pereche $[BF_4]^-$—AM, folosindu-se pentru aceasta soluţii 10^{-3}N în ioni Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}.

Pentru a determina influenţa ionilor de mai sus asupra formării şi extracţiei complexului $[BF_4]^-$ — A.M. s-a adoptat următorul mod de lucru — la volume exact măsurate de amestec de H_3BO_3 şi $H[FB_4]$ se adaugă volume cunoscute din soluţiile ionilor Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, apoi 1 cm^3 de soluţie NH_4F_2H, apă distilată pînă la 25 cm^3, 2 cm^3 A.M. şi 10 cm^3 dicloretan. După extracţia complexului $[BF_4]^-$ — A.M. în solventul organic, acesta se colorimetrează cu soluţie martor la λ = = 580 nm

Tabelul 4

Sn^{2+} (cm³) g	Cu^{2+} (cm³) g	Fe^{3+} (cm³) g	Al^{3+} (cm³) g	ε
10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	
—	—	—	—	0,37
—	—	—	—	0,37
0,5 5,9	—	—	—	0,375
1,0 11,8	—	—	—	0,37
— —	0,5 3,15	—	—	0,372
— —	1,0 6,3	—	—	0,372
— —	— —	0,5 2,79	—	0,375
—	—	1,0 55,81	—	0,372
—	—		0,5 1,35	0,372
—	—		1,0 2,7	0,375
0,5 5,9	0,5 3,15	0,5 2,79	0,5 1,35	0,37

Urmărind datele din tabelul 4 se constată că ionii Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} Fe^{3+}, Al^{3+} nu formează complecși extractibili cu albastru metilen și în consecință determinarea ionilor $[BF_4]^-$ — și BO_3^{3-} se poate efectua prin colorimetrarea complexului extractibil $[BF_4]^-$ — A.M. aplicînd același mod de lucru ca în cazul amestecului H_3BO_3 — $H[BF_4]$.

Complexul $[BF_4]^-$ — A.M fiind solubil în dicloretan sau diclormetan [1; 4—6;12] s-a urmărit influența capacității de extracție a acestor solvenți — tabelul 5.

Tabelul 5

Proba	$H_3BO_3 10^{-3}$ n (cm³)	$H[BF_4] 10^{-3}$ n (cm³)	$[HF_2]^{-4}$ M (cm³)	H_2O (cm³)	A.M. (cm³)	Solvent	ε
1	0,5	0,5	1	23	2	$C_2H_4Cl_2$	0,37
2	0,5	1,0	1	22,5	2	$C_2H_4Cl_2$	0,505
3	1,0	0,5	1	22,5	2	$C_2H_4Cl_2$	0,57
4	0,5	0,5	1	23	2	CH_2Cl_2	0,372
5	0,5	1,0	1	22,5	2	CH_2Cl_2	0,51
6	1,0	0,5	1	22,5	2	CH_2Cl_2	0,372

Se constată că solubilitatea complexului $[BF_4]^-$ — AM este identică în ambii solvenți, deci se poate lucra cu oricare din aceștia, dar cu observația că în decursul unei determinări să se utilizeze același solvent atît pentru curba etalon cît și pentru proba necunoscută și martor.

Concluzii

Ținînd seamă de faptul că puritatea soluțiilor de fluroborați conduce la aliaje ternare de calitate superioară în studiul întreprins s-a urmărit punerea la punct a unei metode de determinare a H_3BO_3 și $H[BF_4]$ în amestec, bazată pe colorimetrarea complexului $[BF_4]^-$ — AM. Metoda este precisă, reproductibilă și relativ rapidă.

S-a studiat în același timp și influența ionilor F^-, BO_3^{3-}, Sn^{2+} Pb^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} asupra complexului $[BF_4]^-$ — AM.

BIBLIOGRAFIE

1. *Charlot G.*, Les méthodes de la chimie analytique, Masson et C-iele, Editeurs Paris, 1966
2. *Farsonah A., Troll G., Fresenius Z.*, Annal. Chem, 1979 ; 296(5), pag. 383 — 385.
3. *Dzane A., Svares E.* Zh. Akad. Vestu. Khim Ser, 1970, (4), pag. 387—389.
4. *Jitaru Ioana, Ionescu Irina, Guran Cornelia*, Buletinul IPB, Seria Chimie-Metalurgie Tomul XL, Nr. 2 aprilie-iunie 1978 pag. 51—60
5. *Popa Gr., Moldovan S.*, Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici. Editura Tehnică, Bucureşti, 1968
6. *Liteanu C.*, Chimia analitică cantitativă. Editura Didactică şi Pedagogică — Bucureşti 1964
7. *Pascal P.*, Traité de Chimie Minéral., vol. 6, Dunod, Paris
8. *Stauton R. E., Donald A. J.*, Analyst (London) 91 ; 775 (1966)
9. *Lauzo P.*, Anal. Chim. Acta 70 ; 341 (1974)
10. *Posztor L.*, Anal. Chem. 32 ; 277 (1960)
11. *Higgs A. G.*, Analyst 85 ; 897 (1960)
12. *Ducret L.*, Anal. Chim. Acta. 17 ; 213 (1957)
13. *Posztor L.*, Anal. Chim. Acta. 24 ; 467 (1961)
14. *Piryutko M. Th.* Anal. Khim. 1970 ; (1) ; pag. 136—141

A Qualitative Study on Electrochemical Deposits of Ternary Alloys Cu—Sn—Pb in Bearing Production.

The quality of electrochemical deposits of ternary alloys Cu—Sn—Pb on bearing from BF_4^- bath depend on BF_4^- purity.

If H_3BO_3 is present as impurity in fluoroborates, the deposits of ternary alloys Cu—Sn—Pb are uneven and friable.

In this work is established a fast method of H_3BO_3 determination when BF_4^- ions a present.

This method is based on the colorymetric determination of BF_4^- at $\lambda =$ = 580 nm with methylene blue, but after the conversion of H_3BO_3 in HBF_4.

Based on this method, were established the purity conditions of fluoroborates required for electrochemical deposits in bearing production.

C.Z.: 666.763.3

AGGREGAT AUS THERMOZENTRALASCHE

MARIA PREDA, VIRGINIA BURGHELEA, I. GHEORGHE *

Es wurde die mineralogische Zusammensetzung und das Verhalten bei thermischer Behandlung der Thermozentralasche und des schmelzbaren Tones studiert. Es wurde das synthetische Aggregat bestehend aus 85% Thermozentralasche und 15% Ton synthetisiert. Dieses Aggregat wurde in einem infustriellen Drehofen bei 1150°C thermisch behandelt und man bestimmte seine Hauptkennlinien. Um die Vorgänge die bei dem Ausfchäumen stattfinden zu erklären, wurde die Rohmaterialien und ihre Mischung in das polinäre System $K_2O(Na_2O)$ $-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$, das die Möglichkeit der Eisentrioxyderscheinung anzeigt, eingerahmt. Das synthetische Aggregat wurde in das polinäre System $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-FeO-SiO_3$ eingerahmt und es besteht die Möglich keit dass sich leicht schmelzbare Anteile bilden, die die notige flüssige Phase die notig ist für das Aufschäumen, bilden.

Die Anwendung der Asche aus der Thermozentrale führt zur Erweiterung der Rohstoffe für die Herstellung der Baumaterialien mit wirtschaftlicher Dirksamkeit [1, 2]. Es wurde die Möglichkeit studiert diese Asche bei der Herstellung des Aggregates, mit Ton als Rohstoff zu benutzen [3, 4]. Die Anwesenheit des Binders verbessert die Ausformungs-Kennlinien des Produktes. Die Ergebnisse der Forschungen [3] haben gezeigt dass zugleich mit der Erhöhung des Aschengehaltes wächst auch die Raummasse des Aggregates und der Widerstand der Körner verbessert sich. So konnten aus der Thermozentralasche verschiedene Aggregate erhalten werden : leichte Aggregate für Verdichtungen oder schwere Aggregate für die Widerstandsbetone.

Das gegenwärtige Schreiben studiert die Thermozentralenasche und den leicht schmelzbaren Ton, als Binder für die Herstellung der leichten Aggregaten gebraucht. Die Komplexität der oxydischen Zusammensetzung der Rohstoffe und deren Mischung in betrachtnehmend, werden diese in polinäre Diagramme des Wärmegleichgewichtes eingetrogen um die Verbindungen die während dem Aufschäumprocess auftauchen festzulegen.

Rohstoffe, Arbeitsweise und Arbeitsmethoden

Die für dieses Studium gebrauchten Rohstoffe waren die Termozentralenasche und der Ton, dessere chemischer Zusammensetzungen in Tabelle 1 angegeben sind. Für diese zwei Stoffe wurde die mineralogische

* Oberassistent ; Oberassistent, Lehrstühl für Technologie der Silikate und Oxidmassen ; Forschungs und Projectierungsinstitut für Baumaterial-industrie

Zusammensetzung und ihr Verhalten bei thermischer Behandlung studiert. Die mineralogische Zusammensetzung wurde mit Cu—K_α Bestralungen bestimmt und zwar mit dem Diffraktometer-TUR-62. Das Verhalten bei thermischer Behandlung der Rohstoffe wurde mit dem Deri-

Tabelle 1

Die oxydische Zusammensetzung der Rohmaterialien und deren Mischung

Nr.	Material Oxyd	Ton %	Ache %	% Mischung aus 85% Ache und 15% Tom
1.	SiO_2	55,05	51,71	52,21
2.	Al_2O_3	15,10	25,78	24,17
3.	Fe_2O_3	5,91	9,45	8,92
4.	TiO_2	0,67	0,95	0,91
5.	CaO	7,15	4,30	4,72
6.	MgO	2,41	2,02	2,08
7.	Na_2O	1,03	1,00	1,00
8.	K_2O	2,58	2,19	2,25
9.	GV	10,04	2,51	3,64
	Insgesamt, %	99,94	99,91	99,90

vatograph OD — 102, mit einer Wärmegeschwindigkeit von 20 grd/min. Es wurde eine Mischung aus 85% Thermozentralasche und 15% Ton aufgebaut. Diese Mischung wurde durch das plastische Verfahren hergestellt und wurde im industriellen Ofen bei 1150°C thermisch behandelt Durch Standard-Methoden wurde auf dem erhaltenen Produkt die mechanischen und physischen Hauptkennlinien festgestellt. Die Rohmaterialien, die Mischung der Rohmaterialien und das Endprodukt werden auf der Grunde der chemischen Zusammensetzung in die Diagramm der Phasen-Wärmegleichgewicht eingerahmt.

Die Charakterisierung der Rohmaterialien und deren Misehung Minera logische Komposition der Rohmaterialien

Die Kristalline Phase die durch Röntgen-Diffraktionmessungen in der Asche identifiziert wurden sind: α-Quarz, Eisentrioxyd, Mullit und Waterit. In dem Ton dagegen bemerkt man die Anwesenheit der Diffraktionlinien einer Mineralien Typ Illit und Nontronit. Diese Mineralien enthalten in ihrer Struktur Eisenionen. Ausser diesen Hauptmineralien enthält der Ton auch noch Zusätze wie α-Quarz und Kalzit.

Verhalten der Rohmaterialien bei thermischer Behandlung

Die thermischen Kurven die der Thermozentralsche charakteristisch sind, werden in das Bild 1 angegeben. Auf der DTA-Kurve wird die Gegenwart von zwei endothermen Effekten festgestellt: das erste Effekt zwischen 90 und 160°C und ist verdoppelt; die Temperaturen bei welchen die Effekte eine max. Geschwindigkeit aufweisen sind 110 und 150°C (DTG). Diese Effekte werden von einer Masseschwindung von 0,82% begleitet und können der Wasserauscheidung aus dem dihydraten Kalziumsulfat wie auch aus den Hydrationprodukten aus der Vitrosen-

phase die in dieser Asche existieren zugeschrieben werden. Der zweite endothermische Effekt entsteht zwischen den Temperatueren 720—780°C und hat die max. Geschwindigkeit bei 760°C mit ein Masseschwindung von | 0,4%. Dieser Effekt entsteht wegen der Ausscheidung des Kohlendioxydes aus dem Waterit, Verbindung die durch die Hydratation und Kohlensäureaufnahme der vitrosen Phase, in den speziellen Bedingungen der Lagerung der Thermozentralasche inder Halde, entsteht. In dem Temperaturenzwischenraum 1 60 — — 720°C entsteht eine Masseschwindung von 1,07%, ohne thermische Effekt. Diese Schwindung kann als die Verdunstung der Brennstoffabfälle die in der Asche vorhanden sind und sich in der Vitrosmasse befinden, angesehen werden.

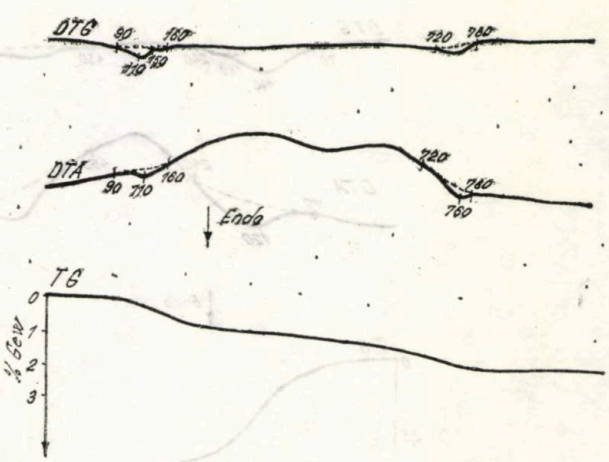


Bild 1. — Die thermoderivatographischen Kurven der Thermozentralasche

Die drei derivatographischen Kurven für Ton werden in das Bild 2 aufgeführt. Unter den Bedingungen einer schnellen termischen Behandlung werden auf der Differentialkurve der thermischen Analyse (Bild 2a) drei endotherme Effekte gesehen : der erste Effekt findet im Raum zwischen 70—240°C statt. Aus der DTG-Kurve (Bild 2b) geht hervor dass er verdoppelt wird, dass heisst die Masseschwindung findet in zwei Stufen statt. Diese Masseschwindung während diesem Effekt ist von 4% (Bild 2c) und entsteht wegen der Ausscheidung des Wassers zwischen den Tonschichtenpacketen von Typ Nontronit und Illit. Die Dehydroxylation diese Mineralien beginnt bei 450°C bis zu 720°C. Man bemerktyden Ausscheideeffekt des Wasser das auf die DTG-Kurve chemisch gebunden ist. Die Masseschwindung die diesen Effekt begleitet ist von 4%. Bei 720°C beginnt der endothermische Dissoziationeffekt des Kalzites, der von einer Masseschwindung von 4,4% begleitet ist.

Einrahmung der Rohmaterialien und der Mischung in das polinäre System $K_2O(Na_2O) - CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$

Auf Grund der Daten betreffend das Phasenwärmegleichgewicht aus der Literatur [5, 6] wurden sowohl die Rohmaterialen wie auch die Mischung in ternäre, quaternäre Wärmegleichgewichtsysteme und in das Polinärsystem $K_2O(Na_2O) - CaO - Al_2O_3 - Fe_2O - SiO_2$ eingerahmt. Für die Einrahmung in die verschiedenen oxydischen Systeme wurden Gleichwertänderungen vorgenommen. Da die Natriumoxydmenge aus den Rohmaterialien kleiner ist als die Kaliumoxyidmenge, wurde der erste in Kaliumoxydäquivalente verändert. So wurden die beiden Roh-

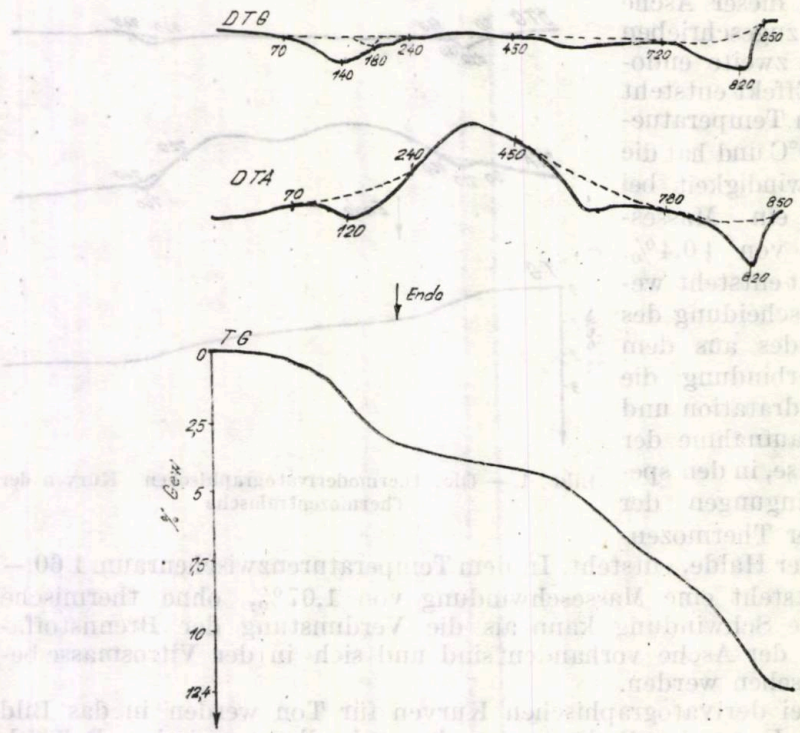


Bild 2. — Die thermoderivatographischen Kurven des Tones

materialien wie auch ihre Mischung in vier ternäre Systeme, zwei quaternäre Systeme, ein System mit fünf Oxyden und dann in das System mit sechs Verbindungen eingerahmt.

Die Phasenzusammensetzung beim thermodinamischen Gleichgewicht wurde für jedes der obengenanten Systeme kalkuliert (Tabelle 2). Es wurde festgestellt dass in dem ternären System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ alle drei Verbindungen sich in die Säurenzone dieses Systemes einpassen und zwar in das Untersystem Siliziumdioxyd-Orthoklas-Mullit (die Punkte T_1, As_1 und M_1 aus Bild 3). In dem ternären System $K_2O-Fe_2O_3-SiO_2$ der Ton befindet sich im Untersystem Siliziumdioxyd-Potasiumtetrasilikat-Eisenorthoklas. Die Asche und die Mischung 85% Asche und 15% Ton befindet sich im Untersystem Siliziumdioxyd-Eisenorthoklas-Eisentrioxyd (die Punkte T_2, As_2, M_2 aus Bild 3). In system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ befindet sich der Ton im Untersystem Siliziumdioxyd-Anortit-Wollastonit und die Asche und die Rohmaterialienmischung im Untersystem Siliziumdioxyd-Mullit-Anortit (die Punkte T_3, As_3 und M_3 aus Bild 3).

Im letzen ternäre System $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$, alle studierten Verbindungen befinden sich im Untersystem Siliziumdioxyd-Wollastonit — — Eisentrioxyd (die Punkte T_4, As_4 und M_4 aus Bild 3).

Für die Anordung der drei Verbindungen in das quaternäre System $K_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ wurde als Basis das ternäre System K_2O —

Tabelle 2

Die phasische Zusammensetzung beim Gleichgewicht der Rohmaterialien und deren Mischung

Nr.	System		Die phasische Zusammenetzung beim Gleichgewicht der Rohmaterialien und deren Mischung								
			S	A_3S_2	KAS_6	KS_4	$KFS^{3+}S_6$	CAS_2	CS	F^{3+}	$NaAS_6$
1	K—A—S	T	49,33	20,85	29,82	—	—	—	—	—	—
		As	36,11	37,50	26,39	—	—	—	—	—	—
		M	37,30	34,90	27,80	—	—	—	—	—	—
2	K—F^{3+}—S	T	63,68	—	—	1,21	35,11	—	—	—	—
		As	58,61	—	—	—	36,23	—	—	5,16	—
		M	58,34	—	—	—	37,73	—	—	3,93	—
3	C—A—S	T	45,23	—	—	—	—	51,69	3,08	—	—
		As	38,05	22,45	—	—	—	39,50	—	—	—
		M	37,85	16,98	—	—	—	45,17	—	—	—
4	C—F^3—S	T	63,81	—	—	—	—	—	27,80	8,39	—
		As	65,69	—	—	—	—	—	20,39	13,92	—
		M	64,05	—	—	—	—	—	22,98	12,97	—
5	K—A—F^{3+}—S	T	45,65	19,32	27,63	—	—	—	—	7,40	—
		S	32,33	33,63	23,61	—	—	—	—	10,43	—
		M	33,54	31,41	25,03	—	—	—	—	10,02	—
6	C—A—F^{3+}—S	T	42,09	—	—	—	—	48,12	2,88	6,91	—
		As	34,21	20,18	—	—	—	35,52	—	10,09	—
		M	34,20	15,31	—	—	—	40,89	—	9,60	—
7	K—C—A—F^{3+}—S	T	27,13	—	24,53	—		33,87	7,85	6,62	—
		As	15,01	5,14	22,48	—	—	47,71	—	9,66	—
		M	15,13	1,00	23,08	—	—	51,57	—	9,22	—
8	K—N—C—A—F^{3+}—S	T	25,56	—	17,10	—	—	32,40	8,49	6,63	9,82
		As	15,20	5,22	13,31	—	—	47,91	—	9,72	8,64
		M	15,25	1,00	13,85	—	—	51,83	—	9,26	8,81

Bemerkungen: T — Ton; As — Ache; M — Mischung
K—K_2O; N — Na_2O; C — CaO; A — Al_2O_3; F^{3+} — Fe_2O_3; S — SiO_2

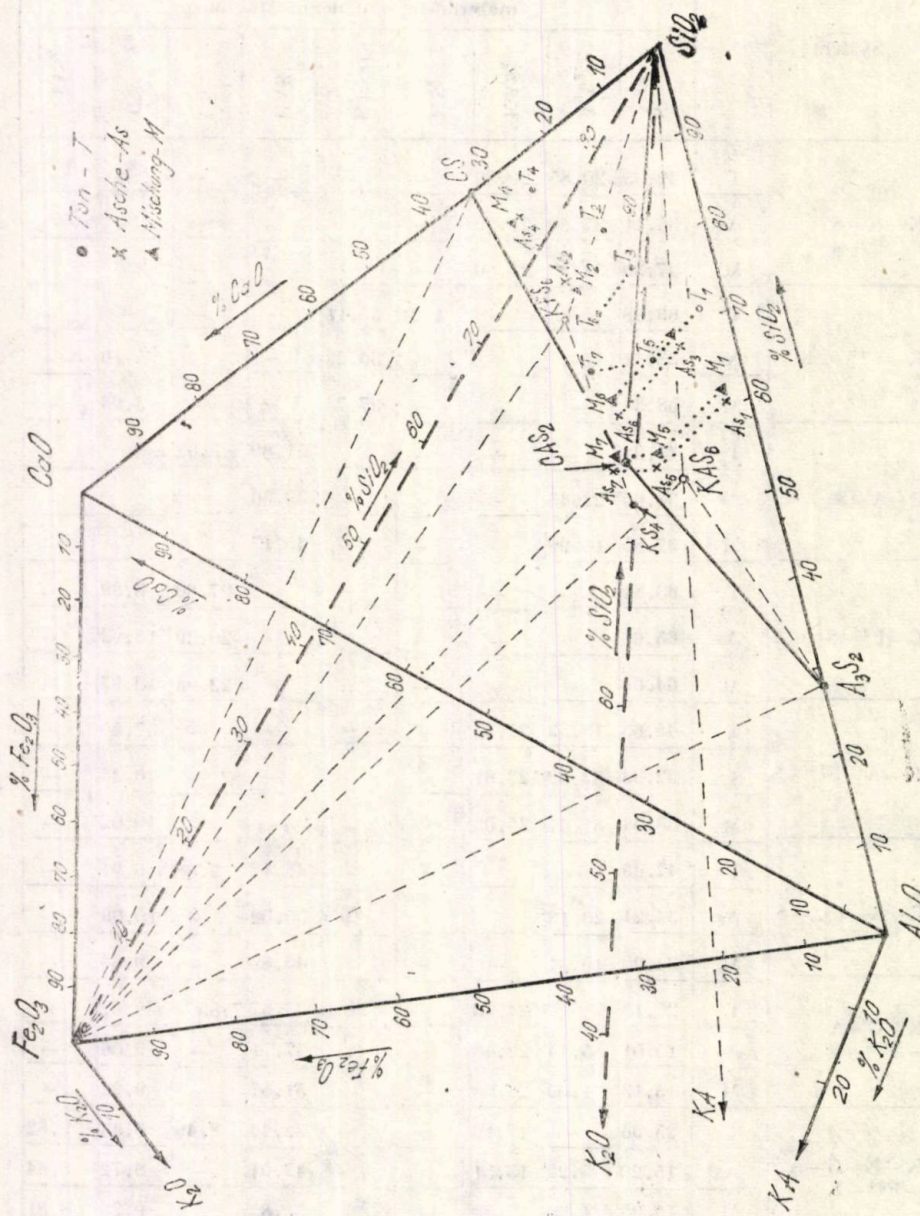


Bild. 3. — Die Einrahmung der Asche, des Tones und ihrer Mischung in das polinäre System $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$

$-Al_2O_3-SiO_2$ genommen. Die Punkte aus diesem Plan wurden im quaternären System zur Eisentrioxydquantität bewegt (die Punkte $T_1 \rightarrow \rightarrow T_5$, $As_1 \rightarrow As_5$, $M_1 \rightarrow M_5$).
Es wird festgestellt dass in diesem quaternären System alle drei Verbindungen dem Untersystem Siliziumdioxyd-Mullit-Orthoklas-Eisentrioxyd unterstehen.
Im Falle des $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ Systems wurde ähnlich vorgegangen, als Basisplan wurde das ternäre System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ genommen und die obgenannten Verbindungen wurde in Bezug auf den Eisentrioxydinhalt bewegt ($T_3 \rightarrow T_6$; $As_3 \rightarrow As_6$; $M_3 \rightarrow M_6$). Man bemerkt dass sich der Ton in das quaternäre elementare Untersystem Siliziumdioxyd-Anortit-Wollastonit-Eisentrioxyd befindet.

Für die Anordung in das System mit fünf Oxyden wurden die zwei quaternäre Systeme durch die gemeinsame Frontseite dass aus dem ternären System $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ besteht, vereint. Als Ausgangspunkt wurde das quaternäre System $K_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ gewählt, und die quaternäre Massen werden zu dem Kalziumoxydinhalt bewegt ($T_5 \rightarrow T_7$; $AS_5 \rightarrow As_7$; $M_5 \rightarrow M_7$).
Durch Ermittelungen wurde erfahren das der Ton als Gleichgewicht-Phasenverbindungen Siliziumdioxyd-Orthoklas-Wollastonit und Eisentrioxyd hat und die Asche und Rohmaterialienmischung enthalten beim Gleichgewicht Siliziumdioxyd, Mullit, Orthoklas, Anortit und Eisentrioxyd.

In Bezug auf die Komplexe Zusammensetzung der Rohmaterialien wie auch die der Mischung wurde die mineralogische Zusammensetzung jeder Masse im polinären System $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-$ $-SiO_2$ ermittelt. Die mineralogischen Verbindungen sind die die im System mit fünf Oxyden gefunden zu denen noch der Albit dazukommt. So wird theoretisch die Möglichkeit der Erscheinung des freien Eisentrioxydes, des Mullites und des freien Siliziumdioxydes in der Thermozentralasche bestättigt. Komponente wie Orthoklas, Albit und Anortit bleiben in der Vitrosphase. Es wird eine Konkordanz zwischen den experimentell gefundenen mineralogischen Komponenten und die die durch die Diagramme des Phasenwärmegleichgewicht bestimmt wurden, bemerkt. Die erhaltenen Resultate betreffend die mineralogieschen Komposition der Thermozentralaschen entrsprechen den Daten der Literatur [7].
Die Prüfung der Daten aus der Tabelle 2 zeigt dass sowohl die Rohmaterialien wie auch die Mischung Asche-Ton sich in Systeme einreihen die als mineralogische Wärmegleichgewichtkomponent den Eisentrioxid enthält. Dieser, während der thermischen Behandlung in Reduzierbedingungen trägt bei der Gewinnung der notigen Gasmenge für den Aufblähprozess, bei.

Einrahmen des Aggregates aus der Asche in das polinäre System $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-FeO-SiO_2$

Da das Aggregat aus der Thermozentralasche in reduzierender Atmosphäre erhalten wird, wurde estin das polinäre System $K_2O(Na_2O)$ — $-CaO-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ eingerahmt.

Gemäss der Literaturdaten [5, 6] wurde die Zusammensetzung des Aggregates in vier ternäre Systeme, in zwei quaternäre Systeme, ein System mit fünf Anteilen und ein System mit sechs Anteilen, eingerahmt. Die mineralogische Zusammensetzung des künstlichen Aggregates, in den acht Systemen berechnet wird in Tabelle 3 angegeben. Die aus dieser

Tabelle 3

Die phasische Zusammensetzung beim Gleichgewicht des synthetischen Aggregates.

Nr.	System	Die phasische Zusammensetzung beim Gleichgewicht in Gew %								
		S	A_3S_2	KAS_6	$KF^{2+}S_5$	$F_2^{2+}S$	CAS_2	CS	$F_2^{2+}A_2S_5$	NAS_6
1	K—A—S	37,30	34,90	27,80	—	—	—	—	—	—
2	K—F^{2+}—S	59,42	—	—	29,16	11,42	—	—	—	—
3	C—A—S	37,85	16,98	—	—	—	45,17	—	—	—
4	C—F^{2+}—S	60,49	—	—	—	16,74	—	22,77	—	—
5	K—A—F^{2+}—S	19,96	13,73	25,27	—	—	—	—	41,04	—
6	C—A—F^{2+}—S	22,21	—	—	—	1,25	41,24	—	35,30	—
7	K—C—A—F^{2+}—S	11,25	—	23,25	—	5,42	39,60	—	20,48	—
8	K—N—C—A—F^{2+}—S	11,32	—	13,96	—	5,48	39,80	—	20,54	8,90

Bemerkungen: N— Na_2O; K — K_2O; C — CaO; A — Al_2O_3; F^{2+} — FeO.

Tabelle herergeht, im ternären System $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$, rahmt sich das Aggregat in das elementare ternäre Untersystem Siliziumdioxyd-Mullit-Orthoklas (Punkt 1, Bild 4).

Bei den Einrahmung der Aggregatzusammensetzung in das ternäre System $K_2O—FeO—SiO_2$ befindet sie sich in dem Untersystem $SiO_2—K_2O.FeO.\ 5SiO_2—2FeO.\ SiO_2$ (Punkt 2, Bild 4). Ebenfalls in dem ternären System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ befindet sich die Masse in dem Untersystem Siliziumdioxyd-Mullit-Anortit (Punkt 3, Bild 4). In dem ternären System $CaO—FeO—SiO_2$ eingerahmt, befindet sich das synthetische Aggregat aus der Thermozentralasche in dem Untersystem Siliziumdioxyd-Wollastonit-Fayalit (Punkt 4, Bild 4).

Das Aggregat wurde auch in die quaternäre Systeme $K_2O—Al_2O_3—FeO—SiO_2$, bzw. $CaO—Al_2O_3—FeO—SiO_2$ eingerahmt; in dem ersten System, von der ternären Zusammensetzung aus dem $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ System (Punkt 1, Bild 4) ausgehend, wurde die nötige Quantität von Eisenmonoxyd und man erhielt Punkt 5.

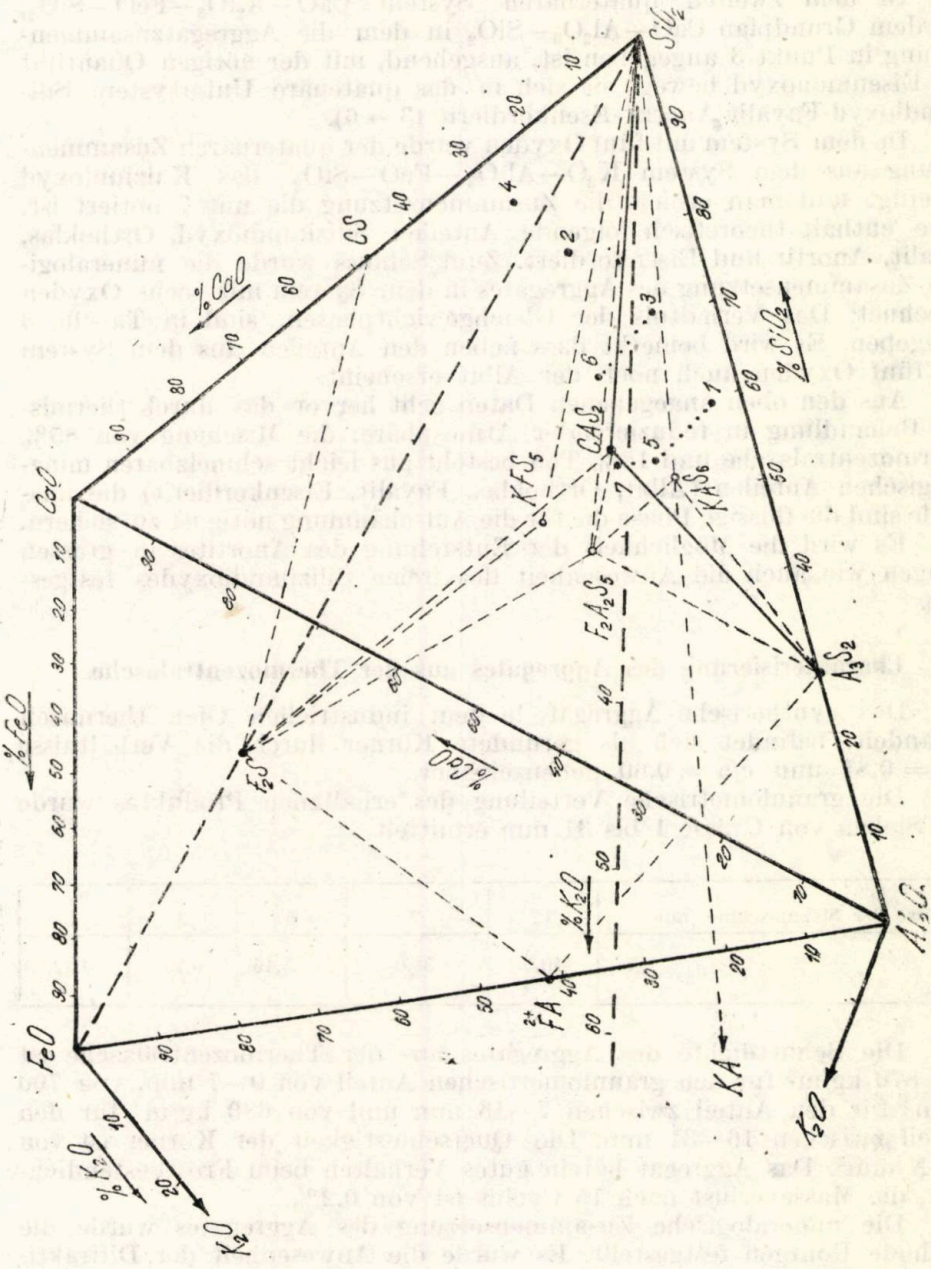


Bild 4. Die Einrahmung des Aggregates aus der Thermozentralasche in das polinäre System $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3$ $FeO-SiO_2$

Es wird festgestellt dass in diesem System die Zusammensetzung sich in dem Untersystem Siliziumdioxyd-Mullit-Orthoklas-Eisenkordierit befindet.

In dem zweiten quaternären System $CaO-A_2IO_3-FeO-SiO_2$, von dem Grundplan $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ in dem die Aggregatzusammensetzung in Punkt 3 angegeben ist, ausgehend, mit der nötigen Quantität von Eisenmonoxyd bewegt sie sich in das quatenäre Untersystem Siliziumdioxyd-Fayalit-Anortit-Esenkordierit ($3 \rightarrow 6$).

In dem System mit fünf Oxyden wurde der quaternären Zusammensetzung aus dem System $K_2O-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ das Kalziumoxyd beigefügt und man erhielt die Zusammensetzung die mit 7 notiert ist. Diese enthält theoretisch folgende Anteile: Siliziumdioxyd, Orthoklas, Fayalit, Anortit und Eisenkordierit. Zum Schluss wurde die mineralogische Zusammensetzung des Aggregates in dem System mit sechs Oxyden berechnet. Das Verhältnis der Gleichgewichtphasen, sind in Tabelle 3 angegeben, Es wird bemerkt dass neben den Anteilen aus dem System mit fünf Oxyden auch noch der Albit erscheint.

Aus den oben angegebenen Daten geht hervor das durch thermische Behandlung in reduzierender Atmosphäre, die Mischung von 85% Thermozentralasche und 15% Ton besteht aus leicht schmelzbaren mineralogischen Anteilen (Albit, Orthoklas, Fayalit, Eisenkordierit) die imstande sind die flüssige Phase die für die Aufschäumung nötig ist zu sichern.

Es wird die Möglichkeit der Entstehung des Anortites in grossen Mengen wie auch die Anwesenheit des freien Siliziumdioxydes festgestellt.

Charakterisierung des Aggregates aus der Thermozentralasche

Das synthetische Aggregat, in dem industriellen Ofen thermisch behandelt, befindet sich als gerundete Körner durch die Verhältnisse $b/a = 0{,}81$ und $c/a = 0{,}60$ gehenzeichnet.

Die granulometrische Verteilung des erhaltenen Produktes wurde mit Sieben von Grösse 1 bis 31 mm ermittelt

Grösse der Siebmaschine, mm	16	7	5	3	1
%	10,0	58,0	3,46	0,28	0,22

Die Schüttdichte des Aggregates aus der Thermozentralasche ist von 870 kg/m³ für den granulometrischen Anteil von 0—7 mm, von 700 kg/m³ für den Anteil zwischen 7—16 mm und von 680 kg/m³ für den Anteil zwischen 16—31 mm. Die Quetschfestigkeit der Körner ist von 8,0 N/mm². Das Aggregat hatein gutes Verhalten beim Frostbestendichkeit, die Masseverlust nach 15 Cyclus ist von 0,2%.

Die mineralogische Zusammensetzung des Aggregates wurde die Methode Röntgen festgestellt. Es wurde die Anwesenheit der Diffraktionlinien die für α-Quarz und Anortit charakteristisch sind festgestellt und man fand als Kristallform Anteile die theroretisch berechnet wurden. Die anderen mineralogischen Anteile befinden sich in der Vitrosphase.

Zusammenfassung

Es wurde die kristallinen mineralogischen Anteils aus der Thermozentralasche und dem leicht schmelzbaren Ton berechnet und es wurde ihr Verhalten während der thermischen Behandlung beobachtet. Es wurde festgestellt dass die Asche aus α-Quarz, Eisentrioxyd, Mullit und Waterit besteht; der Ton enthält Illit, Nontronit und auch Begleitstoffe wie α-Quarz und Kalzit.

Die Rohmaterialien und ihre Mischung bestehend aus 85% Asche und 15% Ton rahmten sich in das polinäre System $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ ein. Man folgerte das sie beim Gleichgewicht auch freien Eisentrioxyd enthalten der in einer reduzierenden Atmosphäre, die Entwiklung einer Gasmenge die für den Aufschäumprozess nötig ist, ermöglicht.

Das synthetische Aggregat das aus der Thermozentralasche erhalten wurde in das polinäre System $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ eingerahmt, da die thermische Behandlung in reduzierenden Bedingungen sattfindet. Es wurde festigestellt dass auch leicht schmelzbare Anteile entstehen können (wie Albit, Orthoklas, Fayalit, Eisentrioxyd) die die nötige Menge Flüssigkeitphase für die Aufschäumung sichern.

Durch thermische Behandlung bei 1150°C der Mischung aus Thermozentralasche und Ton, in einem Drehofen, wurde das synthetische Aggregat, für das die physisch-mechanischen Hauptkennlinien bestimmt werden, erhalten.

LITERATUR

1. *Graur, I. F.*, Stroiteln. materiali, *1*, (1969) S. 29
2. *Antipin, A. N.*, Stroiteln. materiali, *3*, (1969) S. 39
3. *Eremenko, V. V., und andere* Stroitelniie materiali, *11*, (1969) S. 20
4. *Petrov, P., und andere* Stoitelniie materiali, *3*, (1978) S. 4
5. *Lewin, E. M., und andere* Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society Ohio, (1956, 1959, 1964 und 1972)
6. *Hinz, W.*, Silikate-Grundlagen der Silikatwissenschaften und Silikattechnik, Band II, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1972
7. *Nicolescu, L.*, Cenușa de termocentrală în construcții, Verlag CERES, București, 1978

Agregat din cenușa de termocentrală

S-a studiat compoziția mineralogică și comportarea la tratament termic a cenușii de termocentrală și a argilei fuzibile folosită ca liant la obținerea agregatului artificial. S-a sintetizat agregatul artificial format din 85% cenușă de termocentrală și 15% argilă. Acesta s-a tratat termic într-un cuptor rotativ industrial la temperatura de 1150°C și s-au determinat principalele lui caracteristici. Pentru explicarea fenomenelor care au loc la expandare, materiile prime și amestecul acestora s-au încadrat în sistemul polinar $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$, care indică posibilitatea apariției trioxidului de fier liber. Agregatul aritificial s-a amplasat în sistemul polinar $K_2O(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ rezultînd posibilitatea formării unor compuși ușor fuzibili, care formează cantitatea de fază lichidă necesară expandării.

C.Z.: 543.4

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A WOLFRAMULUI CU REACTIVI POLIFENOLICI

V. DUMITRESCU, NINA DUMITRESCU*

S-a studiat spectrofotometric reacţia W(VI) cu pentahidroxibenzofenonă şi 4-galoil-pirogalol, la pH=5, 6. Pe baza acestui studiu s-a propus o metodă de determinare spectrofotometrică a W(VI) în limitele de concentraţie 0,2—24 μg respectiv 0,2—16 μg. Determinările se fac la pH = 5,6 iar coeficienţii molari de absorbţie sînt 12500, respectiv 11200 $l.mol^{-1}.\ cm^{-1}$.

Wolframul hexavalent are posibilitatea de a reacţiona cu reactivi organici cu ciclu aromatic şi două grupări hidroxil în poziţia *orto*, formînd compuşi coloraţi [1—5].

În această lucrare se prezintă studiul spectrofotometric al reacţiei wolframului cu reactivii: 3, 4, 5—3′, 4′-pentahidroxibenzofenonă şi 4 galoil-pirogalol (3, 4, 5 — 2′, 3′, 4′ — hexahidroxibenzofenonă).

Reactivi utilizaţi

Reactivul 3, 4, 5—3′, 4′-pentahidroxibenzofenonă, utilizat, s-a preparat dintr-o parte acid galic, o parte pirocatehină şi trei părţi $ZnCl_2$ anhidră. Acestea au fost încălzite, sub agitare continuă, timp de o oră la 140—145°C. Reactivul format a fost purificat prin recristalizări repetate din apă în prezenţă de cărbune animal. Punctul său de topire este 266°C. Reactivul este solubil în apă caldă, alcool etilic, acetonă. S-a făcut analiza elementară de C, H, O. Pentru determinări s-a folosit o soluţie alcoolică 0,2% de pentahidroxibenzofenonă.

Reactivul 4-galoil-pirogalol s-a preparat dintr-o parte acid galic, o parte pirogalol şi trei părţi $ZnCl_2$ anhidră, încălzite la 120°C, sub agitare continuă timp de o oră. Reactivul obţinut a fost purficat prin recristalizări repetate din apă în prezenţă de cărbune animal. Punctul său de topire este 278°C. Reactivul este solubil în alcool etilic. S-a făcut analiza elementară de C, H, O.

În determinări s-a folosit wolframat de sodiu hidratat $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ p. a. Merk, cu titru cunoscut, soluţie tampon de acid acetic-ace-

* Şef lucrări dr., Asist., catedra Chimie analitică

tat de sodiu după Walpole, preparată prin amestecarea unor cantităţi diferite dintr-o soluţie 0,02 M acid acetic şi 0,02 M acetat de sodiu.

Pentru a preîntîmpina oxidarea reactivului în determinări s-a utilizat o soluţie 1% de metabisulfit de potasiu.

Aparatură

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru UV-VIS Carl Zeiss Jena şi un spectrofotmetru VSU-2G. Carl Zeiss Jena, iar pH-ul s-a măsurat la un pH-metru MV-84 Clamann and Grahnert.

A. Studiul spectrofotometric al reacţiei wolframului (VI) cu pentahidroxibenzofenona

Studiul variaţiei absorbţiei optice funcţie de lungimea de undă

În figura 1 este reprezentat spectrul de absorbţie al complexului W(VI) cu pentahidroxibenzofenonă la pH = 5,6 (curba a) şi spectrul de absorbţie al soluţiei martor la acelaşi pH (curba b). Din această figură se observă existenţa a două maxime de absorbţie la lungimile de undă de 328 nm şi 386 nm.

Pentru determinarea cantitativă a W(VI) s-a folosit lungimea de undă de 386 nm.

Pentru obţinerea curbei (a din figura 1, în baloane cotate de 25 ml, s-au pipetat: 2 ml soluţie de wolframat de sodiu cu un conţinut de 100 μg W(VI)/ml, 5 ml soluţie tampon acid acetic-acetat de sodiu, 1 ml soluţie metabisulfit de potasiu 1% şi 2,5 ml reactiv. Balonul cotat s-a adus la semn cu apă distilată. Soluţia martor s-a preparat în acelaşi mod dar fără wolfram.

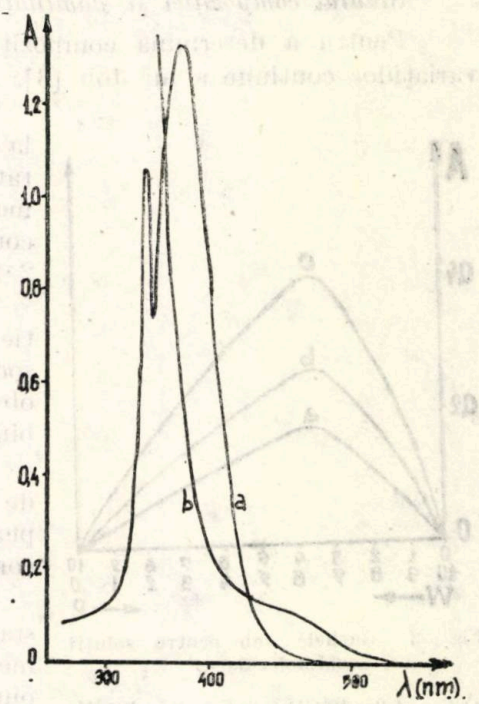


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al complexului W(VI) — pentahidroxibenzofenonă $C_{W(VI)}$ = = 8 μg/ml.

Influenţa pH-ului

Studiul influenţei aciditătii asupra formării complexului s-a efectuat la lungimea de undă de 400 nm. Valorile absorbţiilor pentru diverse pH-uri şi aceeaşi cantitate de wolfram (8 μg W(VI)/ml) sînt reprezentate în figura 2.

Din această figură se observă că la valori mici de pH absorbţia scade, astfel încît la pH < 3

absorbția este nulă. La această valoare a pH-ului, complexul wolfram-reactiv nu se mai formează. Absorbția crește lent începînd de la pH = 4,8. Pentru a preîntîmpina oxidarea reactivului se adaugă 1 ml soluție metabisulfit de potasiu 1%.

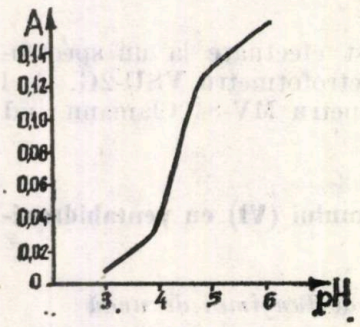


Fig. 2. Variația absorbției în în funcție de pH.

Variația absorbției în funcție de concentrația în W(VI)

În baloane cotate de 25 ml se adaugă cantități variabile de wolframat de sodiu, dintr-o soluție cu titrul 100 μg W(VI)/ml, 5ml soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu cu pH = 5,6, 1 ml soluție metabisulfit de potasiu 1% și 2,5 ml soluție alcoolică de reactiv 0,2%. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Valorile absorbției au fost citite la 386 nm în cuve de 1 ml față de o soluție martor.

Absorbția este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,2—24 μg W(VI)/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție este 12.000 l. mol^{-1}. cm^{-1}.

Studiul compoziției și stabilității complexului format

Pentru a determina compoziția complexului s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job [6].

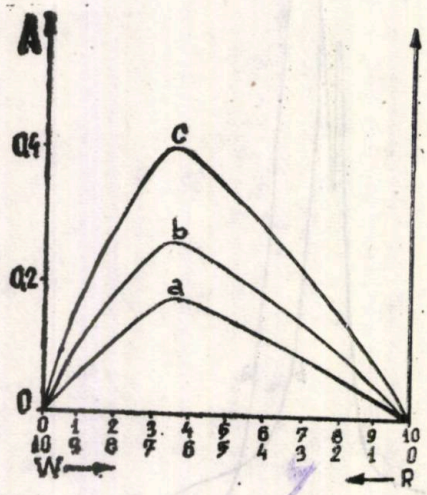


Fig. 3. Curbele Job pentru soluții echimoleculare

a) C = 1,0 · 10^{-3}M, b) C = 1,5 · 10^{-3}M, c) C = 2,0 · 10^{-3}M.

Valorile absorbțiilor au fost citite la lungimea de undă de 430 nm. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de W(VI), și reactiv de concentrații 1 · 10^{-3} M, 1,5 · 10^{-3} M și 2 · 10^{-3}M sînt reprezentate în figura 3.

La determinări s-a folosit o soluție tampon de acid acetic-acetat de sodiu cu pH = 5,6. După cum se observă din figura 3, raportul de combinare W : Reactiv este 1 : 2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a folosit metoda Job pentru soluții neizomolare și raport de combinare M : R = I : 2.

În tabelul 1 se dau valorile constantelor de instabilitate. Constanta medie de instabilitate 0,6 · 10^{-7} corespunde pentru compuși cu stabilitate medie.

Tabelul 1

C[M]	ρ	x	K	Km
2.10^{-3}	3,0	0,60	$0,94 \cdot 10^{-7}$	
$2 \cdot 10^{-3}$	3,5	0,55	$0,53 \cdot 10^{-7}$	$0,6 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^{-3}$	4,0	0,50	$0,35 \cdot 10^{-7}$	

în care:

C — concentrația molară a metalului

ρ — raportul dintre concentrația molară a ligandului și a metalului

x — volumul soluției de ligand pentru care absorbția este maximă

Studiul interferenței diferiților ioni

W(VI) se poate determina în prezența ionilor Mn(II), Ni(II), Zn(II) și Co(II) pînă la raportul Me(II)/W(VI) de: 16 (Mn); 5(Ni); 10(Zn); 10(Co).

S-a constatat că în determinări interferă: U(VI), Fe(III), Cu(II), Ti(IV). Molibdenul hexavalent formează cu reactivul la pH = 5,6 un complex care absoarbe la lungimi de undă mai mari.

În figura 4 este reprezentat spectrul de absorbție al molibdenului și wolframului la aceeași concentrație de metal și același pH. Din această figură se observă că lucrînd la lungimea de undă de 460 nm, Mo(VI) poate fi determinat în prezența W(VI). S-a constatat că molibdenul poate fi determinat pînă la un raport Mo(VI)/W(VI) de 1/10.

B. Studiul spectrofotometrie al reacției wolframului (VI) cu 4-Galoil-pirogalol

Studiul variației absorbției optice funcție de lungimea de undă

În baloane cotate de 25 ml s-au pipetat 2 ml wolframat de sodiu cu un conținut de 100 μg W(VI)/ml, 5 ml soluție tampon acid acetic — acetat de sodiu de pH = 5, 6, 1 ml metabisulfit de potasiu 1% și 2,5 ml soluție de reactiv 0,2%. Balonul cotat s-a adus la semn cu apă distilată. Pentru efectuarea determinărilor s-a folosit o soluție martor preparată în același mod dar fără wolfram. În figura 5 se prezintă spectrul de absorbție al complexului W(VI) cu 4 — galoil-pirogalol la pH = 5,6 (curba a) și spectrul de absorbție al soluției martor la același pH (curba b). Din această figură se observă existența a două maxime de absorbție pentru complexul W(VI) — reactiv. Un maxim este la lungimea de undă de 460 nm, mai puțin pronunțat și al doilea la lungimea de undă de 394 nm. Pentru determinarea cantitativă a wolframului s-a ales lungime de undă de 394 nm.

Influența pH-ului

Studiul influenței acidității asupra formării complexului s-a efectuat la lungimea de undă de 410 nm. Valorile absorbțiilor pentru diverse pH-uri și aceeași cantitate de wolfram 8 μg W(VI)/ml, sînt repre-

zentate în figura 6. Din figura 6 se observă că absorbția scade la valori mici de pH și este zero la un pH mai mic de 3. La valori de pH mai mari de 5, absorbția are o creștere lentă în funcție de pH. În determinări s-a utilizat o soluție tampon cu pH = 5,6

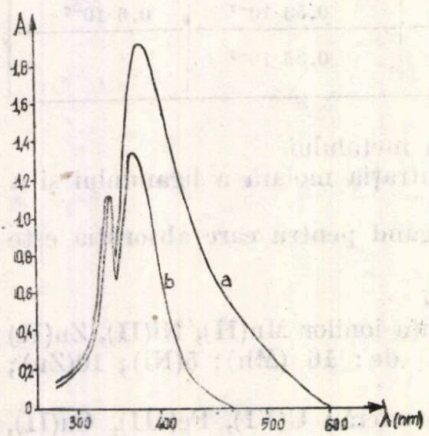


Fig. 4. Spectrele de absorbție ale complecșilor Mo(VI) (curba a) și W(VI) curba b) cu pentahidroxibenzofenonă $C_{Mo(VI)} = 8$ μg/ml, $C_{W(VI)} = 8$ μg/ml, pH = 5,6.

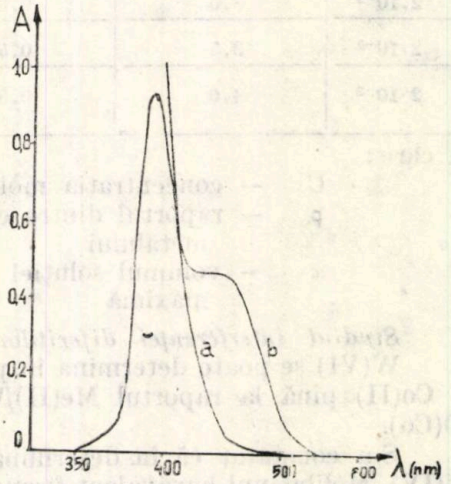


Fig. 5. Spectrul de absorbție al complexului W(VI)-4-galoil-pirogalol (curba a) și al reactivului (curba b), $C_{W(VI)} = 8$μg/ml.

Variația absorbției optice în funcție de concentrația W(VI)

În baloane cotate de 25 ml se adaugă cantități variabile de wolframat de sodiu dintr-o soluție cu titrul de 100 μg W(VI)/ml, 5ml soluție acid acetic — acetat de sodiu cu pH = 5,6, 1 ml soluție metabisulfit de potasiu 1% și 2,5 soluție de reactiv 0,2% dizolvat în alcool etilic. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor au fost citite la lungimea de undă de 394 nm în cuve de 1 ml, față de soluția martor preparată în același mod cu proba de determinat, dar fără W(VI). Absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,2—16 μg W(VI)/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbție este 11 200 $l.mol.^{-1}$ $cm.^{-1}$.

Studiul compoziției și stabilității complexului format

Pentru a determina compoziția complexului format s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de W(VI) și reactiv de concentrații $0,5 \cdot 10^{-3}$ M, $0,75 \cdot 10^{-3}$M și $1,0 \cdot 10^{-3}$M sînt prezentate în figura 7. Valorile au fost citite la lungimea de undă de 410 nm în cuve de 1 ml. După cum se vede în figura 7 raportul de combinare W(VI)/Reactiv este 1/2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a folosit metoda lui Job pentru soluții neizomolare și raport de combinare W(VI)/ Reactiv =1/2. În tabelul 2 se dau valorile constantelor de instabilitate și a constantei medii de instabilitate.

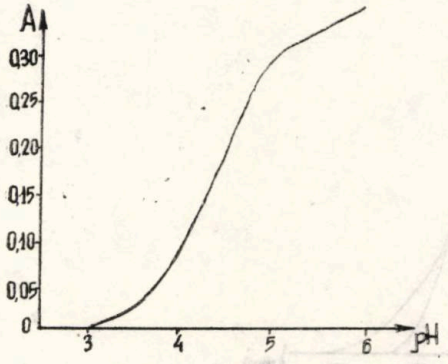


Fig. 6. Variația absorbției optice în funcție de pH.

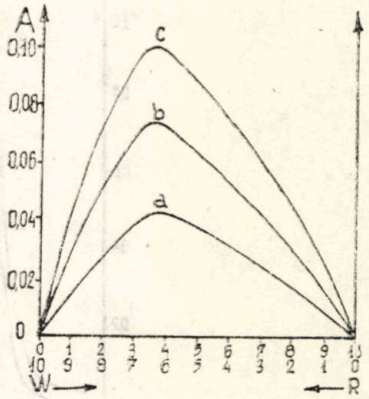


Fig. 7. Curbele Job pentru soluții izomolare
a) C = $0,5 \cdot 10^{-3}$M, b) C = $0,75 \cdot 10^{-3}$M, c) C = $1,0 \cdot 10^{-3}$M.

Tabelul 2

C[M]	ß	x	K	K_m
$1 \cdot 10^{-3}$	2,0	0,55	$1,14 \cdot 10^{-7}$	
$1 \cdot 10^{-3}$	2,5	0,50	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,45	$0,85 \cdot 10^{-7}$	

Studiul interferenței diferiților ioni

W(VI) poate fi determinat în prezența ionilor Mn(II), Ni(II), Zn(II) și Co(II) pînă la un raport de Me(II)/W(VI) de respectiv: 5(Mn); 2(Ni); 5(Zn); 2(Co). Ionii U(VI), Fe(III), Ti(IV) și Cu(II) interferă. Mo(VI) formează cu reactivul 4-galoil-pirogalol un complex care începe să absoarbă la lungimi de undă mai mari, decît complexul W(VI) — 4-galoil-pirogalol.

În figura 8 este reprezentat spectrul de absorbție al complecșilor molibdenului și wolframului la aceleași concentrații și valori de pH. Lucrînd la lungimea de undă de 560 nm, Mo(VI) poate fi determinat în prezența W(VI) pînă la un raport Mo(VI)/W(VI) = 1/6.

Concluzii

Făcînd o comparație între cele două metode de determinare a W(VI) se pot trage următoarele concluzii:

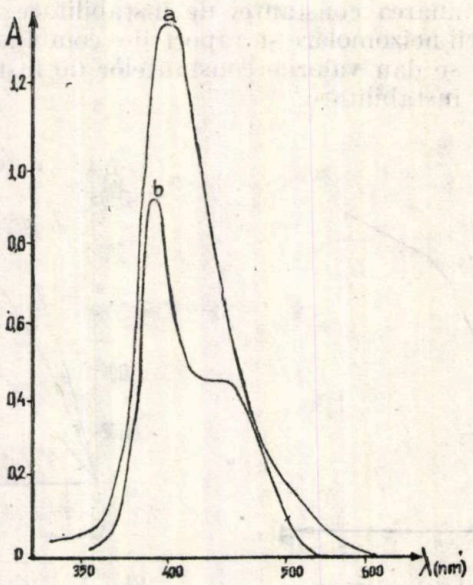


Fig. 8. Spectrele de absorbție ale complecșilor Mo(VI) (curba a) și W(VI) (curba b) cu reactivul 4-galoil-pirogalol $C_{W(VI)} = 8$ μg/ml, $C_{Mo(VI)} = 8$μg/ml, pH = 5,6.

— W(VI) se poate determina cu reactivul pentahidroxibenzofenonă în domeniul de concentrații 0,2—24 μg W(VI) cu reactivul 4 — galoil-pirogalol în domeniul de concentrații 0,2—16 μg W(VI).

— Metodele propuse au o sensibilitate bună pentru W(VI), valorile coeficienților molari de absorbție fiind 12.500 l $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ și respectiv 11.200 l. mol^{-1}. cm^{-1}.

— Raportul de combinare W(VI)/Reactiv este în ambele cazuri 1/2.

— Valorile constantelor de stabilitate arată că compușii formați au o stabilitate medie.

— Prin cele două metode se poate determina W(VI) în mediu acid (pH = 5,6) în prezența diferiților ioni.

— Mo(VI) se poate determina în prezența W(VI) la lungimi de undă la care absorbția complecșilor cu W(VI) este zero.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. I. Busev, T. A. Sokolov*, Zh. Anal. Khim. 23, 1348 (1968).
2. *J. Halmekoski*, Suomen Kem. 35, 81. (1962).
3. *T. Shimizu, K. Kato, S. Oyama, K. Hosohara*, Japan Analyst, 15, 120. (1966).
4. *E. N. Pashcenko, V. F. Malțev*, Zavod. Lab., 34, 12 (1968).
5. *J. Horak, A. Okac*, Colln. Czech. Chem. Comm. 29, 188 (1964),
6. *P. Job*, Ann. Chim., 10, 113. (1928).

The Spectrophotometric Determination of W(VI) with Polyphenolic Reagents

The reaction of W(VI) with pentahydroxybenzophenone and 4-galloylpirogalol at pH = = 5,6 has been spectrophotometrically studied. On the basis of this study, a spectrophotometric method for W(VI) determination in concentration limits of 0,2—4 μg, respectively 0,2—16 μg W(VI) has been worked out. The determinations are made at a pH = 5.6 and the molar absorption coefficient being 12500 and 11200 l.mol.$^{-1}$ cm^{-1} respectively.

C.Z.: 661.876 : 547.381|.384

COMBINAȚII COMPLEXE ALE CROMULUI CU AMINOALCOOLI

IOANA JITARU, MAGDALENA DINCULESCU, I. SEBE*

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Cr(III) cu liganzi diferiți, cu putere de complexare ridicată și anume etilendiamină și aminoalcool unde aminoalcool = 3-amino-1-propanol și 1-(β fenil, β-amino)etilciclobutanol. Combinațiile complexe obținute aparțin tipului general: *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcool) Y]X_2(Y = Cl, NCS ; X = Cl, Br, CNS). Din corelarea datelor analizei chimice cu determinările de conductivitate electrică moleculară, cu spectrele electronice și de vibrație se prezintă concluzii referitoare la natura de electrolit și stereochimia combinațiilor complexe obținute.

Într-o serie de lucrări anterioare au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Cu(II) și Co(III) conținînd cîte doi liganzi și anume: 3-amino-1-propanol și piridină și respectiv 3-amino-1-propanol și etilendiamină [1, 2].

În lucrarea de față s-a urmărit izolarea și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Cr(III) cu liganzi diferiți, cu putere de complexare ridicată și anume: etilendiamina = En și aminoalcooli = 3-amino-1-propanol și 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol.

În studiul întreprins s-a stabilit că aminoalcoolii folosiți au o comportare asemănătoare cu aceea a unor amine alifatice primare, acționînd ca liganzi monodentați neutri, coordinați numai prin atomul de azot.

Combinațiile complexe izolate aparțin tipului general: [$CrEn_2$(aminoalcool) Y] X_2 unde aminoalcool = 3-amino-1-propanol, 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol; Y = Cl, CNS; X = Cl, Br, CNS și s-au obținut conform reacțiilor:

$$\textit{trans}[CrEn_2Y_2]Y + \text{aminoalcool} \rightarrow \textit{cis}[CrEn_2(\text{aminoalcool})Y]Y_2$$

(Y = Cl, CNS)

$$\textit{cis}[CrEn_2(\text{aminoalcool})Y]Y_2 + 2KX \rightarrow [CrEn_2(\text{aminoalcool})Y]X_2 + 2KY$$

(Y = Cl, CNS; X = Cl, Br, CNS)

* Șef lucrări dr.: Șef lucrări dr. catedra Chimie și Tehnologie Anorganică; Șef lucrări dr. catedra Chimie și Tehnologie Organică.

Combinațiile complexe noi obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, determinări de conductivitate electrică moleculară, spectre electronice și de vibrație.

Partea experimentală

1. Sinteza și analiza chimică a combinațiilor

cis — $[CrEn_2(aminoalcool)Cl]Cl_2$. La o soluție foarte concentrată de *trans* — $[CrEn_2Cl_2]Cl$[3] (0,5 g complex în 3—4 ml apă distilată) se adaugă aminoalcool în exces (1,62 ml 3-amino-1-propanol în apă (1 : 5) sau 0,68 g de 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol. Se obține o soluție de culoare verde închis din care prin adăugare de 1 ml HCl concentrat și 6 ml etanol se separă cristale verzi. Cristalele au fost spălate cu etanol și uscate în exicator pe pentoxid de fosfor.

cis-$[CrEn_2(aminoalcool)Cl]X_2$($X = Br$, CNS). La o soluție concentrată de *cis*-$[CrEn_2(aminoalcool)Cl]Cl_2$(0,5 g complex în 3—4 ml apă distilată) se adaugă o soluție apoasă saturată de KBr respectiv KSCN. Se separă imediat cristale de culoare verde închis de *cis*-bromură și *cis*-sulfocianură. Compușii sînt recristalizați din soluții apoase saturate de KBr (respectiv KSCN) cu alcool etilic. Compușii sînt filtrați, spălați cu etanol și uscați în exicator pe pentoxid de fosfor.

cis-$[CrEn_2(aminoalcool)NCS](SCN)_2$. La o soluție apoasă concentrată de *trans*-$(CrEn_2(NCS)_2]$ SCN (0,5 g complex în 3—4 ml apă distilată) se adaugă aminoalcool în exces (1,26 ml de 3-amino-1-propanol în apă (1 : 5) sau 0,5 g de 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol). Se obține o soluție de culoare verde închis din care prin adăugare de 10 ml etanol se separă cristale de culoare verde închis. Cristalele izolate se filtrează, se spală cu amestec de apă și etanol (1 : 1) și se usucă în exicator pe pentoxid de fosfor.

cis-$[CrEn_2(aminoalcool)NCS]X_2$($X = Cl$, Br). La o soluție concentrată de *cis*-$[CrEn_2(NCS)$ (aminoalcool)$]$ $(SCN)_2$ (0,5 g complex în 3—4 ml apă distilată) se adaugă o soluție apoasă saturată de KCl respectiv KBr. Se separă cristale verzi de *cis*-clorură și respectiv *cis*-bromură. Compușii sînt filtrați și spălați cu etanol și uscați în exicator pe pentoxid de fosfor.

Datele analizei chimice elementare sînt prezentate în tabelul 1.

2. Determinări de conductivitate electrică moleculară

Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit a fost confirmată de determinarea conductivităților lor electrice moleculare. Datele obținute, prezentate în tabelul 2 confirmă natura de electrolit a acestor combinații.

3. Spectre electronice

În vederea determinării stereochimiei celei mai probabile a combinațiilor complexe studiate au fost înregistrate spectrele lor electronice și comparate cu acelea ale unor combinații complexe cunoscute în literatură.

În figurile 1 și 2 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale combinațiilor *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcool)Cl] X_2 și respectiv *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcool)NCS]X_2. Din examinarea acestor spectre se constată următoarele:

— în domeniul vizibil al spectrelor, absorbția complecșilor obținuți nu depinde practic de natura anionului din sfera exterioară de coordinare;

— spectrele de absorbție ale combinațiilor *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcool)Cl]$^{2+}$ și *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcool)NCS]$^{2+}$ sînt asemănătoare cu spec-

Tabelul 1

Datele analizei chimice elementare

Combinația	Cr% calc. / găsit	N% calc. / găsit	SCN% calc. / găsit	Cl% calc. / găsit	Br% calc. / găsit
[$CrEn_2$(AOH)NCS] $(SCN)_2$	12,35 12,50	26,60 26,95	41,33 41,70	—	—
[$CrEn_2$] (AOH) NCS] Cl_2	13,83 13,20	22,34 21,90	15,42 15,10	18,88 18,35	—
[$CrEn_2$ (AOH) NCS] Br_2	11,18 11,70	18,06 17,85	12,47 12,68	—	34,40 34,55
[$CrEn_2$ (AOH) Cl] Cl_2	14,71 14,50	19,80 19,10	—	30,12 30,95	—
[$CrEn_2$ (AOH) Cl] Br_2	11,75 11,10	15,82 16,20	—	15,82 15,30	36,16 35,90
[$CrEn_2$ (AOH) Cl] $(SCN)_2$	13,05 13,40	24,59 25,10	29,11 28,85	8,91 8,11	—
[$CrEn_2$ (A'OH) NCS] $(SCN)_2$	9,68 9,11	20,85 21,40	32,40 32,10	—	—
[$CrEn_2$ (A'OH) NCS] Br_2	8,95 8,82	14,46 14,23	9,98 9,50	—	27,54 27,10
[$CrEn_2$(A'OH) NCS] Cl_2	10,57 10,15	17,07 17,85	11,78 11,19	14,43 14,55	—
[$CrEn_2$ (A'OH) Cl] Br_2	9,31 9,18	12,53 13,00	—	6,35 6,50	28,65 28,10
[$CrEn_2$ (A'OH) Cl] Cl_2	11,07 11,80	14,91 14,55	—	22,68 22,50	—
[$CrEn_2$ (A'OH) Cl] $(SCN)_2$	10,10 10,87	19,04 19,55	—	6,90 6,10	22,55 22,23

AOH = $H_2N - (CH_2)_3 - OH$; A'OH = $C_6H_5 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}$

Tabelul 2

Conductivităţile electrice moleculare ale unora din combinaţiile complexe studiate

Combinaţia	Conductivitate electrică molară (Ω^{-1} mol^{-1} cm^2)	Tipul de electrolit
[$CrEn_2$ (AOH) NCS] $(SCN)_2$	120,30	1 :2
[$CrEn_2$ (A'OH) NCS] Br_2	130,10	1 :2
[$CrEn_2$(AOH) Cl] Cl_2	119,60	1 :2
[$CrEn_2$ (A'OH) Cl] $(SCN)_2$	120,70	1 :2

trele de absorbţie ale combinaţiilor complexe *cis*-$[CrEn_2(NH_3)Cl]^{2+}$ şi respectiv *cis*-$[CrEn_2(NH_3)NCS]^{2+}$ dar se diferenţiază de acelea ale combinaţiilor *trans* cunoscute de asemenea în literatura de specialitate [4]. Aceasta vine în sprijinul fomulării combinaţiilor noi sintetizate ca *cis*-combinaţii. Formularea este sprijinită de asemenea de faptul că, aşa cum se cunoaşte din literatura de specialitate [5] prin interacţia *trans*-$[CrEn_2Cl_2]Cl$ cu aminele primare se formează izomeri *cis*;

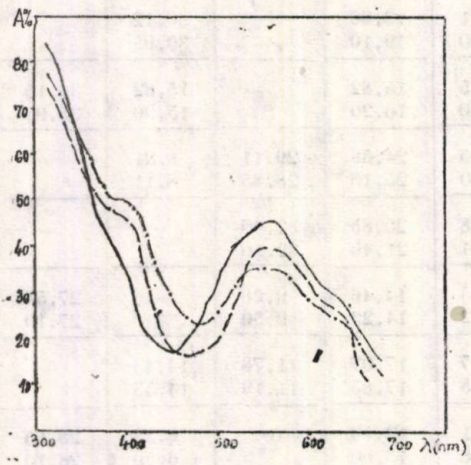


Fig. 1. Spectrele electronice ale combinaţiilor :
1. $[CrEn_2(AOH)Cl]Cl_2$(——)
2. $[CrEn_2(AOH)Cl]Br_2$ (-----)
3. $[CrEn_2(AOH)Cl]Cl_2$(-.-.-.)

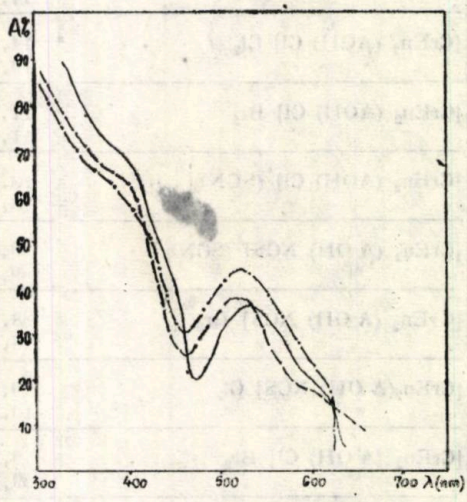
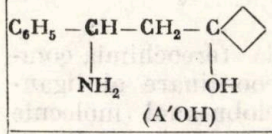


Fig. 2. Spectrele electronice ale combinaţiilor :
1. $[CrEn_2(AOH)NCS]$ $(NCS)_2$ (——)
2. $[CrEn_2(AOH)NCS](NCS)_2$ (- - - - -)
3 $[CrEn_2(AOH)NCS]Br_2$ (-.-.-.-.)

— din examinarea spectrelor electronice ale combinaţiilor izolate se ajunge la concluzia că structura cea mai probabilă a acestor combinaţii este cea octaedrică, benzile de la 390 nm, 520 nm, şi 610 nm din

Tabelul 3

Frecvențele caracteristice din spectrele IR ale combinațiilor complexe studiate și atribuirile lor probabile (cm^{-1})*)

Combinația	ν_{OH}	$\nu_{a\,sNH}$	ν_{sNH}	δ_{NH_2}	ν_{CO}	ν_{CN} $\nu_{CS\ (CNS)}$ δ_{NCS}
$H_2N-(CH_2)_3-OH$(AOH)	3450 (i, l)	3290 (i, l)	3190 (i, l)	1615 (m, l)	1055 (i, a)	—
 (A'OH)	3300 (i, l)	3300 (i ,l)	3300 (u m)	1280 (m, l)		—
$H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ (En)	—	3310 (s, a)	—	1620 (m, l)		
[$CrEn_2$(AOH) Cl] Cl_2	3450 (m, l)	3210 (m, a)	3110 (m, a)	1570 (m, a)	1050 (m, l)	—
[$CrEn_2$ (A'OH) Cl] Cl_2	3300 (m, l)	3250 (m, l)	3210 (u, m)	1280 (m, l)	—	—
[$CrEn_2$ (AOH) Cl] $(SCN)_2$	3450 (m, l)	3220 (m, a)	3115 (m, a)	1575 (m, a)	1055 (m, a)	2050 745 470 485 SCN ionic
[$CrEn_2$(A'OH) Cl[$(SCN)_2$	3300 (m, l)	3240 (m, l)	3200 (um)	1280 (m, l)	—	2050 740 470 SCN ionic
[$CrEn_2$ (AOH) NCS] Cl_2	3450 (m, l)	3210 (m, a)	3100 (m, a)	1560 (m, a)	1050 (m, a)	2100 830 NCS coord.
[$CrEn_2$(A'OH) NCS] Cl_2	3300 (m, l)	3250 (m, l)	3200 (um)	1275 (m, l)	—	2100 830 NCS coord.
[$CrEn_2$ (AOH) NCS] $(SCN)_2$	3450 (m, l)	3200 (m, a)	3110 (m, a)	1570 (m, a)	1050 (m, a)	2100 2050 830 750 SCN ionic NCS coord.
[$CrEn_2$ (A'OH) NCS] $(SCN)_2$	3300 (m, l)	3250 (m, l)	3210 (um)	1275 (m, l)		2100 2050 830 750 SCN ionic NCS coord.

*) i — bandă intensă; m — bandă medie; s — bandă slabă; a — bandă ascuțită; l — bandă largă.

spectrele combinaţiilor $[CrEn_2(aminoalcool)NCS]^{2+}$ şi benzile de la 405 nm, 540 nm şi 630 nm din spectrele combinaţiilor $[CrEn_2(aminoalcool)Cl]^{2+}$ putînd fi atribuite respectiv, tranziţiilor;

$$^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g} \; ; \; {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g} \text{ şi } {}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g} \quad (6);$$

— deplasarea tuturor benzilor din domeniul vizibil al spectrelor spre lungimi de undă mai mari atunci cînd se trece de la combinaţiile $[CrEn_2(aminoalcool)NCS]^{2+}$ la combinaţiile $[CrEn_2(aminoalcool)Cl]^{2+}$

4. Spectre de vibraţie

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochimia combinaţiilor complexe studiate, în special la modul de coordinare al liganzilor 3-amino-1-propanol şi 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol (molecule neutre sau anioni) ca şi la comportarea grupărilor NCS şi Cl(coordinate sau în afara sferei de coordinare) au fost înregistrate spectrele IR ale acestor combinaţii.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt, pe de o parte, acelea pentru care absorbţia este atribuită vibraţiilor de valenţă şi de deformare O—H (ν_{O-H} şi δ_{O-H}) şi vibraţiilor de valenţă C—O (ν_{C-O}) ale ligandului aminoalcool, iar pe de altă parte acelea pentru care absorbţia este atribuită modurilor de vibraţie ale anionilor. Din păcate, absorbţia atribuită vibraţiilor de valenţă şi de deformare N—H (ν_{asNH}, ν_{sNH} şi δ_{NH_2}) ale ligandului aminoalcool (care ar putea să aducă de asemenea informaţii preţioase referitoare la coordinarea aminoalcoolului) este mascată de vibraţia N—H caracteristică etilendiaminei coordinate.

Pentru o atribuire cît mai corectă a benzilor din spectrele IR ale combinaţiilor complexe s-au înregistrat şi spectrele liganzilor liberi (3-amino-1-propanol, 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol şi etilendiamină).

În spectrele aminoalcoolilor utilizaţi, frecvenţa vibraţiei de valenţă O—H (ν_{OH}) apare la circa 3450 cm^{-1}. Comparată cu frecvenţa vibraţiei de valenţă ν_{OH} din alcoolii primari liberi (3650—3590 cm^{-1}) această valoare indică prezenţa în aminoalcoolii studiaţi a legăturilor de hidrogen inter şi intramoleculare [7, 8].

Din examinarea spectrelor IR ale combinaţiilor studiate (tabel 3) se desprind următoarele:

— deplasarea frecvenţelor atribuite modurilor de vibraţie ale grupării amino (ν_{asNH}, ν_{sNH}, δ_{NH_2}) spre valori mai mici, în toate combinaţiile complexe studiate, faţă de aceea din liganzii liberi, poate fi interpretată ca o dovadă a coordinării nu numai a etilendiaminei dar şi a aminoalcoolilor prin intermediul azotului;

— în spectrele tuturor combinaţiilor studiate, banda de absorbţie atribuită vibraţiei de valenţă O—H, ν_{OH} apare în acelaşi domeniu ca şi pentru liganzii liberi (3-amino-1-propanol şi 1-(β-fenil, β-amino) etilciclobutanol) şi anume la 3450 cm^{-1}, respectiv 3400 cm^{-1}, ceea ce indică încă odată prezenţa aminoalcoolilor ca liganzi neutri, monodentaţi, coordinaţi numai prin intermediul grupării amino;

— benzile care apar în domeniile în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale grupării CNS indică prezența acesteia în unele combinații ca specie ionică iar în alte combinații și ca specie ionică și ca specie coordinată [9].

5. Tehnici de lucru

— Măsurătorile de conductivitate electrică moleculară au fost efectuate la un conductometru Radelkis-Ungaria, cu constanta celulei $k = 0{,}92$, folosind soluții 10^{-3} M în DMF, la o temperatură de 25°C.

— Atribuirea tipului de electrolit s-a făcut pe baza indicațiilor existente în literatură referitoare la metodele de determinare a tipului de electrolit în soluții de dimetilformamidă [10].

— Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru Carl Zeiss Jena VSU-2G iar ca material de referință, oxid de magneziu.

— Spectrele de vibrație au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer. Determinările s-au efectuat în pastilă de bromură de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. Jitaru, M. Dinculescu*, Bul. Inst. Politehnic București, Tom XVI, nr. 3, 1979, p. 89
2. *I. Jitaru, M. Dinculescu, M. Bichir*, Bul. Inst. Politehnic București, Tom. XLII, nr. 4, 1980, p. 80.
3. Lucrări practice de combinații complexe, Litografia I. P. B, 1980, p. 39
4. *V. D. Panasiuc, L. G. Reiter*, Zh. Neorg. Khim., *12*, 1967, p. 2434
5. *B. Kirson, L. Barsily*, Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1926
6. *L. S. Forster, K. D. Armond*, J. Chem. Phys, *34*, 1961, p. 2193
7. *D. B. Powell, N. Sheppard*, J. Chem. Soc., 1961, p. 1112
8. *L. J. Bellamy* „Infrared Spectra of Complex Molecules", Academic Press, London-New York, 1958, p. 108
9. *E. Uhlig, K. Steiger*, Z. Anorg. Chem., *360*, 1968, p. 39
10. *J. V. Quagliano, J. Fujita, D. J. Phillips, S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 1961, p. 3370

Cr (III) Coordination Compounds with Aminoalcohols and Ethylenediamine

A series of new Cr(III) complex compounds with two different ligands (ethylenediamine and 3-amino-1-propanol or ethylenediamine and 1-(β-phenyl, β-amino) ethylciclobutanol) have been obtained ; they are of the following general type : *cis*-[$CrEn_2$(aminoalcohol)Y] X_2 (X = Cl, NCS, Br ; Y = Cl, NCS). These compounds were characterized by elemental chemical analysis, conductivity measurements, electronic and vibrational spectra. On the basis of the data obtained, attempts were made to establish the electrolyte nature and the most probable stereochemistry of the studied compounds.

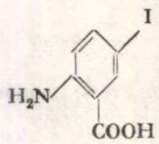
C.Z.: 667.213
547.539.4

SINTEZA ACIDULUI 5-IODANTRANILIC ȘI A UNOR COLORANȚI DERIVAȚI

F. URSEANU, D. POPESCU, MIRELA POPA, VERONICA MOISE*

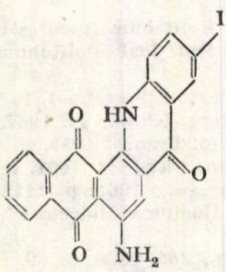
Lucrarea descrie rezultatele cercetării experimentale efectuate în scopul sintezei acidului 5-iodantranilic (I) și a unor coloranți cu structură condensată mixtă, nafto [2,3-c] acridan-5,8,14-trionică[1] (II) și nafto [2,3-c] acridan [5,6-de] pirimidin-5,11-dionică[2] (III).

Sînt prezentate metodele de lucru utilizate și analizele la care au fost supuse produsele noi sintetizate:



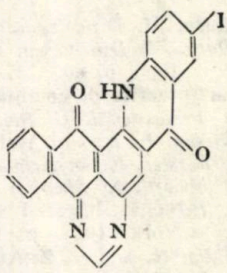
I

Acid
5-Iodantranilic



II

6-Amino-10-iodnafto[2,3-c]
acridan-5,8-14-trionă



III

7-Iodnafto[2,3-c]acridan
[5,6-de]pirimidin-5,10-dionă

1. Introducere

Într-o serie de lucrări comunicate anterior [1—3] au fost prezentate sinteze de coloranți cu structură antrachinonacridonică și respectiv pirimidinantronacridonică, utilizați pentru vopsirea fibrelor poliesterice. Compușii respectivi au fost obținuți pe bază de acid 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (acid bromaninic, IV; sare de sodiu) condensat cu acid antranilic și acid 4-nitroantranilic. Pentru lărgirea gamei de produși cu structurile sus menționate a fost efectuată sinteza acidului 5-iodantranilic, care a servit la obținerea coloranților II și III.

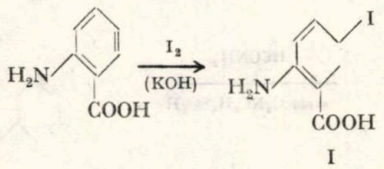
* Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie organică; Asist dr. ing., catedra Chimie anorganică; Student, Chimie organică; Ing., Intrep. Tricodava.

[1] Structură antrachinonacridonică

[2] Structură pirimidinantronacridonică

2. Sinteza acidului 5-iodantranilic şi a coloranţilor II şi III

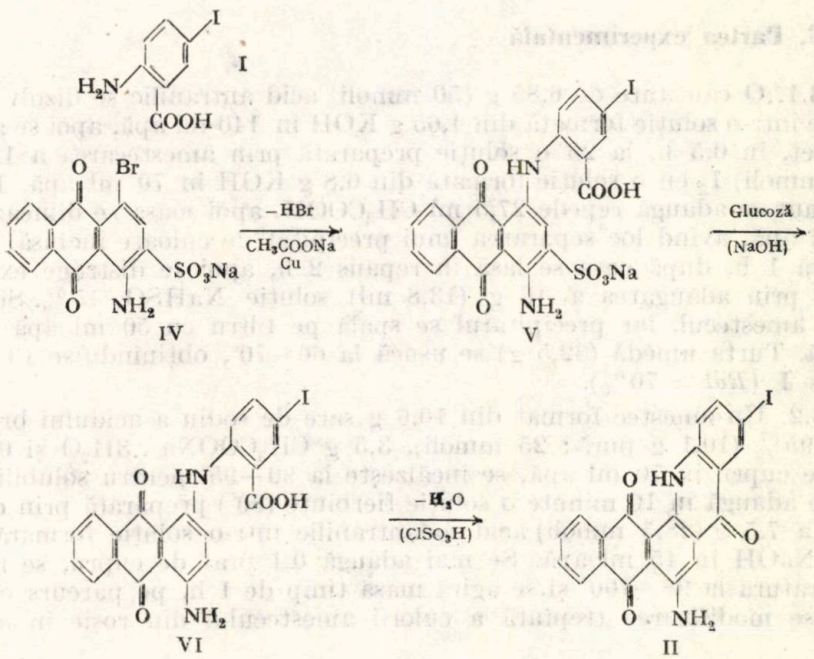
2.1. *Sinteza acidului 5-iodantranilic*



I

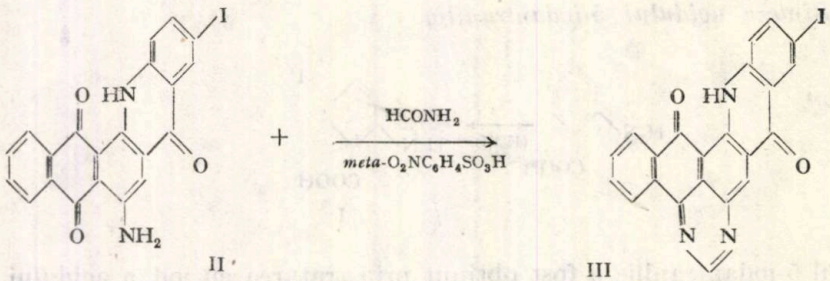
Acidul 5-iodantranilic a fost obţinut prin tratarea cu iod a acidului antranilic în soluţie apoasă de hidroxid de potasiu, urmată de acidulare cu acid acetic.

2.2. *Sinteza colorantului II*



Colorantul II a fost sintetizat prin următoarea succesiune de reacţii : condensarea acidului bromaminic (IV, sare de sodiu) cu acid 5-iodantranilic (I) în mediu apos alcalin (CH_3COONa, necesar neutralizării acidului bromhidric ce rezultă din reacţie), în prezenţă de praf de cupru şi clorură cuproasă (catalizator). Produsul intermediar format (V) a fost desulfonat prin tratare cu glucoză în mediu apos alcalin (NaOH), iar compusul rezultat (VI) a fost ciclizat în acid clorsulfonic cu formare de aminoiodantrachinonacridonă (II).

2.3. Sinteza colorantului III



Colorantul III a fost obţinut din compusul II, prin încălzirea la reflux a acestuia în formamidă, în prezenţă de acid *meta*-nitrobenzensulfonic drept catalizator.

3. Partea experimentală

3.1. O cantitate de 6,85 g (50 mmoli) acid antranilic se dizolvă sub agitare într-o soluţie formată din 4,65 g KOH în 140 ml apă, apoi se adaugă încet, în 0,5 h, la 25° o soluţie preparată prin amestecarea a 12,8 g (50,4 mmoli) I_2 cu o soluţie formată din 6,8 g KOH în 70 ml apă. După un minut se adaugă repede 27,5 ml CH_3COOH, apoi masa se diluează cu 135 ml apă, avînd loc separarea unui precipitat de culoare închisă. Masa se agită 1 h, după care se lasă în repaus 2 h, apoi se distruge excesul de iod prin adăugarea a 16 g (13,8 ml) soluţie $NaHSO_3$ 15%. Se filtrează amestecul, iar precipitatul se spală pe filtru cu 50 ml apă şi se tasează. Turta umedă (32,5 g) se usucă la 60—70°, obţinîndu-se 13 g de produs I (*Rdt* ≈ 70%).

3.2. Un amestec format din 10,6 g sare de sodiu a acidului bromaminic 95% (10,1 g pură; 25 mmoli), 3,5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ şi 0,2 g praf de cupru în 70 ml apă, se încălzeşte la 90—95° pentru solubilizare, apoi se adaugă în 10 minute o soluţie fierbinte (80°) preparată prin dizolvarea a 7,5 g (28,5 mmoli) acid iodantranilic într-o soluţie formată din 1,5 g NaOH în 45 ml apă. Se mai adaugă 0,1 praf de cupru, se ridică temperatura la 98—100° şi se agită masa timp de 1 h, pe parcurs observîndu-se modificarea treptată a culorii amestecului din roşie în albastră.

Notă: Conversia acidului bromaminic în produs V se urmăreşte cromatografic pe hîrtie utilizînd drept solvent apa, iar ca element amestecul n-butanol : etanol : apă : soluţie NH_3 25% = 100 : 20 : 44 : 1 (în volume).

Final, cînd reacţia este terminată, se răceşte amestecul la 80°, se adaugă 6 ml acid clorhidric 36% şi se agită masa 0,5 h, apoi se filtrează suspensia, iar precipitatul se spală pe filtru cu 200 ml soluţie HCl 1% fierbinte (60°), apoi cu apă rece pînă ce apele de filtrare devin slab albastre (iniţial erau roşiatice). Se obţin astfel 33 g de produs pastă (conţine 0,018 moli compus V), cu o umiditate de 68% (*Rdt* ≈ 72%).

3.3. Cele 33 g de produs pastă obţinută anterior se amestecă la cald (70—80°) cu o soluţie formată din 4 g NaOH în 100 ml apă, apoi la soluţia rezultată se picură în 10 minute, la 95—98° o soluţie fierbinte preparată prin dizolvarea a 8,5 g glucoză în 16 ml apă. Definitivarea reacţiei are loc prin agitarea masei la 95—98°, timp de 15 minute. Final, se răceşte la 20° suspensia rezultată şi se neutralizează cu acid clorhidric 36%, apoi se filtrează, iar precipitatul se spală cu apă pe filtru (200ml) pînă ce apele de filtrare sînt incolore. Turta umedă (35 g) se usucă la 70—80°, obţinîndu-se 8,6 g produs VI (*Rdt* = 98,6%).

3.4. Se dizolvă 8,6 g (17,7 moli) compus VI în 40 ml $ClSO_3H$, apoi soluţia roşiatică ce se formează se încălzeşte zece minute la 40—50°, culoarea acesteia devenind portocalie. Amestecul răcit la 20° se toarnă peste 100 g apă şi gheaţă, suspensia rezultată (albastră-verzuie) se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru de mai multe ori cu apă (total cca. 500 ml) pînă ce apele care filtrează devin neutre şi incolore (iniţial erau slab brune). Turta umedă (37 g) se usucă la 70—80°, obţinîndu-se 7,4 g colorant II (*Rdt* = 89,7%).

3.5. Un amestec format din 4,66 g (10 mmoli) compus II şi 2 g acid *meta*-nitrobenzensulfonic în 40 ml formamidă se încălzeşte timp de 2,5 h la reflux (178°), culoarea masei modificîndu-se din roşiatică în violetă. Amestecul se răceşte apoi la 30—40° şi se diluează cu 150 ml apă. Se filtrează suspensia rezultată, iar precipitatul se spală cu 60 ml apă caldă (40—50°), filtratul, brun-roşiatic la început, devenind incolor. Turta umedă (7,8 g) se usucă la 70—80°, obţinîndu-se 3,9 g colorant III (*Rdt* = = 82,1%).

4. Analize

Pentru a putea fi analizaţi, compuşii sintetizaţi au fost în prealabil purificaţi. Acidul iodantranilic (I) a fost recristalizat din etanol-apos (80%), produsul purificat avînd p. t. = 210,5°, identic cu cel dat în literatură (4). *Coloranţii* II şi III au fost purificaţi prin recristalizare din *orto*-diclorbenzen; controlul purităţii acestora s-a făcut prin cromatografiere pe hîrtie Whatman (impregnată cu 1-bromnaftalină din soluţia 10% în etanol), în sistem ascendent, utilizînd drept solvent N,N-dimetilformamidă, iar ca eluent un amestec format din $CH_3COON : H_2O = 4 : 1$ (în volume). Au fost înregistrate spectre de absorbţie în infraroşu ale compuşilor purificaţi, cu ajutorul unui aparat *BECKMAN IR 4260 Research Infrared Spectrophotometer*, în pastile de KBr (1mg probă şi 300 mg KBr). Frecvenţe de vibraţie caracteristice ν (cm^{-1}):

Compusul I: 510 s; 820 i; 876 m; 920 m; 1241 f. i.; 1450 m; 1581 f.i.; 1618 f. i.; 1675 f. i.; 2200—3200; 3392 i; 3500 i.

Compusul II: 526 s; 745 i; 1022 i; 1275 f. i.; 1508 i; 1588 f. i.; 1619 f. i.; 3310 i.; 3430 i;

Compusul III: 728 m; 739 m; 1018 m; 1132 m; 1268 i; 1498 i; 1581 f. i.; 1610 i (umăr) (s = slab; m = mediu; i-intens; f. i. = foarte intens)

Compușii II și III au fost aplicați sub formă de coloranți de dispersie pe fibre poliesterice „Terom", culorile mostrelor vopsite fiind definite după C. I. Hue Chart (5): colorantul II-verde albăstrui 16, iar colorantul III-violet-albăstrui 12.

5. Concluzii

Din analiza tinctorială a vopsirilor efectuate cu produșii sintetizați (II și III) rezultă că aceștia au o bună afinitate față de materialele textile poliesterice, iar rezistențele la lumină, sublimare și tratamente umede sînt superioare, compușii respectivi prezentînd astfel interes aplicativ.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. Urseanu, C. Drăghici, Rodica Vintilă, Elvira Sliam,* Rev. Roumaine Chim., *18* (*6*), 1019—1032 (1973);
2. *F. Urseanu, C. Drăghici, V. Olteanu,* Rev. Roumaine Chim. *19* (*11*), 1751—1758 (1974);
3. *F. Urseanu, C. Tărăbășeanu-Mihăilă, L. Floru,* Rev. Roumaine Chim., *21* (*2*), 257—262 (1976).
4. *C. J. Klemme, J. H. Hunter,* J. Org. Chem., *5*, 227(1940).
5. x x x C. I. Hue Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourists, Lowell Textile Institute, Lowell. Massachusetts U.S.A.

Syntheses of 5-Iodoanthranilic Acid and of Some Derivate Dyes

The paper describes the results of experimental research with the purpose of synthetizing 5-iodoanthranilic acid (I) and two new compact condensate structure dyes: naphth [2,3—c] acridan-5, 8, 14-trione (II) and naphth [2,3-c]acridan [5,6-de] pyrimidin-5, 11-dione (III).

The methods of work used and the analyses to witch the new synthetizated compounds were subjected are presented.

C.Z.: 541.13
543.878
547.564.3

REACTIVITATEA ÎN STARE EXCITATĂ A NITRODIFENILETERILOR SUBSTITUIȚI. I. 2-CLOR-4-NITRO-DIFENILETER

C. BENDIC, L. VIRAG *

S-a studiat fotohidroliza bazică a 2-clor-4-nitro-difenil eterului la iradiere cu $\lambda = 313$ nm în soluții $10^{-3} - 10^{-1}$ mol l^{-1} la 298 K. Produsul de reacție este același cu cel obținut prin hidroliza în stare fundamentală (373 K) și este 2-hidroxi-4-nitro-difenileter. Înlocuirea atomului de clor cu gruparea hidroxi este explicată printr-o activare specifică a poziției *meta* în stare excitată de către gruparea nitro. S-a propus un mecanism care explică dependența lineară dintre reciprocele randamentului cuantic și a concentrației ionilor HO^-. Reactivitatea în stare excitată a fost corelată cu modificarea structurii electronice datorată excitării.

Studiul structurii electronice a unor difenileteri substituiți [1] a arătat că prezența în moleculă a grupei nitro conduce la o accentuată scădere a densității de sarcină a poziției meta față de această grupare. În cazul reacțiilor de substituție nucleofilă a compușilor aromatici în stare excitată s-a observat o activare specifică *meta* datorată existenței în moleculă a unui substituent atrăgător de electroni [2, 3, 4].

Scopul acestei lucrări este punerea în evidență a acestei activări specifice în cazul 2-clor-4-nitro-difenileterului prin studierea hidrolizei bazice în stare excitată și corelarea reactivității acestui compus cu modificarea structurii sale electronice ca urmare a excitării.

Parte experimentală

Fotohidroliza bazică a fost efectuată în soluții alcaline de $10^{-3} - 10^{-1}$ mol l^{-1} NaOH cu un conținut de aproximativ $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol l^{-1} 2-clor-4-nitro-difenileter. Iradierea soluțiilor s-a făcut la $\lambda = 313$ nm folosind o lampă de mercur de înaltă presiune și un monocromator de mare intensitate Bausch-Lomb. Densitatea fluxului luminos incident s-a determinat cu actinometrul de ferioxalat de potasiu, fiind în condițiile experimentale alese (volumul iradiat de 4,5 ml în cuvă de cuarț de 2 cm) de $7{,}58 \times 10^{-5}$ Einstein min^{-1} l^{-1}. Soluțiile au fost termostatate la 298 K.

* Asistent, catedra Chimie fizică; Student,

Cinetica reacției de hidroliză fotochimică s-a urmărit spectrofotometric prin înregistrarea spectrelor UV-vizibil după diferite perioade de iradiere la un spectrofotometru Specord UV—VIS.

Hidroliza bazică a compusului studiat a fost efectuată și termic (373 K) în soluții puternic alcaline.

Identificarea produșilor obținuți prin hidroliza fotochimică și termică a fost efectuată, după neutralizarea soluției și extracție cu eter etilic, prin cromatografie în strat subțire (silicagel Merck 254F, eluent cloroform) spectroscopie UV, vizibil și IR. Spectrele IR au fost înregistrate sub formă de pastilă în KBr la un spectrofotometru Specord IR 75.

Rezultate și discuții

Soluțiile alcaline ale 2-clor-4-nitro-difenileterului, stabile la 298 K și întuneric, se colorează rapid în galben la iradierea cu $\lambda = 313$ nm. Spectrele de absorbție înregistrate la diferiți timpi de iradiere (Fig. 1) arată dispariția benzii caracteristice substratului concomitent cu apariția unei benzi noi la 405 nm. Prezența a două puncte izosbestice, care se mențin pe parcursul iradierii, indică formarea unui singur produs de reacție, fapt dovedit și prin cromatografia în strat subțire. Iradierea s-a efectuat pînă la conversii ale substratului de 50—80%. Prelungirea timpului de iradiere conduce la apariția unor produși secundari, în special în cazul concentrațiilor mari de hidroxid, datorită probabil transformării produsului inițial de reacție care absoarbe și el la $\lambda = 313$ nm; acest fapt nu a permis utilizarea unor soluții mai concentrate în hidroxid.

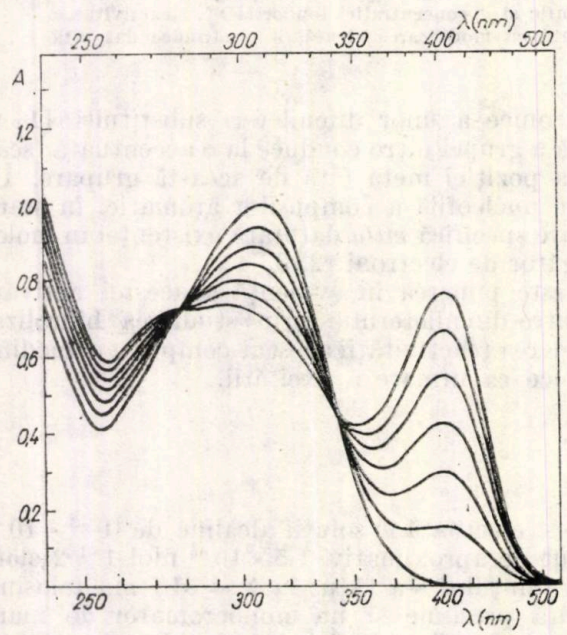


Fig. 1. Spectrele de absorbție la diferiți timpi de iradiere ($\lambda = 313$ nm) a soluției alcaline a 2-clor-4-nitro-difenileterului.

Cromatogramele, spectrele UV-vizibil și IR au pus în evidență că atît prin hidroliza fotochimică, cît și prin cea termică se obține același produs de reacție. Apariția în mediul de reacție a ionului de clor (identificat cu azotat de argint), dispariția benzii caracteristice vibrației C—Cl din spectrul IR și apariția benzilor caracteristice grupării OH indică faptul că produsul de reacție este 2-hidroxi-4-nitro-difenileterul obținut în urma substituției nucleofile a clorului cu

HO^-. Apariția în spectrul UV-vizibil a benzii intense de la 403 nm, caracteristice nitrofenoxizilor și dispariția ei în mediul acid indică, de asemenea, natura produsului.

Datorită suprapunerii spectrului de absorbție al substratului cu cel al produsului, aflat în mediul de reacție sub formă fenoxidică, cantitatea de substrat reacționată a fost apreciată prin măsurarea absorbanței la 403 nm, caracteristică produsului de reacție.

Pentru obținerea randamentelor cuantice de dispariție a substratului au fost determinați coeficienții molari de absorbție ai substratului (S) și ai produsului (P) la $\lambda = 313$ nm și $\lambda = 403$ nm. Valorile acestor coeficienți sînt: $\varepsilon^S_{313} = 1 \times 10^4$ mol^{-1}cm^{-1}l, $\varepsilon^S_{403} = 1 \times 10^2$ mol^{-1}cm^{-1}1, $\varepsilon^P_{313} = 4{,}32 \times 10^3$ mol^{-1}cm^{-1}1, $\varepsilon^P_{403} = 1{,}56 \times 10^4$ mol^{-1}cm^{-1}1.

În condițiile unor absorbții mici ale substratului hidroliza fotochimică urmează o cinetică de ordinul aparent unu.

Calcularea randamentelor cuantice în condițiile existenței filtrului intern și a absorbției incomplete a fost efectuată pe baza relațiilor date de Kling și colaboratorii [5]. Valorile randamentului cuantic sînt mici și subunitare și cresc cu creșterea concentrației ionilor de hidroxid, tinzînd către o valoare maximă constantă, așa cum se observă din fig. 2.

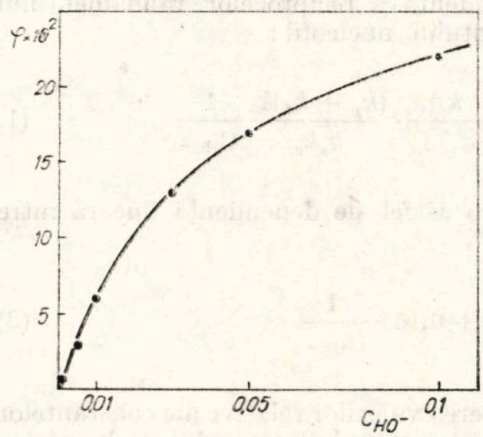


Fig. 2. Dependența randamentului cuantic de concentrația ionilor HO^-.

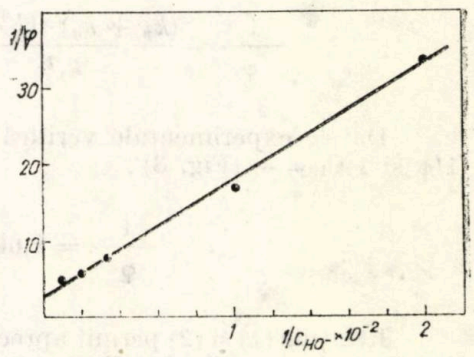


Fig. 3. Dependența $1/\varphi$ față de $1/C_{HO^-}$.

O astfel de dependență sugerează o competiție între dezactivarea spontană a moleculelor excitate și ciocnirea lor cu agentul nucleofil. Chiar la concentrații mari de nucleofil, cînd probabilitatea ciocnirilor în timpul de viață al speciei excitate crește, randamentul cuantic se menține mic; aceasta denotă că ciocnirea între o moleculă excitată și nucleofil conduce fie la reacție, fie la stingere.

Concentrațiile relativ mari ($>10^{-1}$ mol l^{-1}) de nucleofil necesare obținerii unor randamente maxime indică un timp de viață mic al speciei excitate.

Pentru interpretarea datelor experimentale s-a propus următoarea schemă de reacție:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^*$$

$$S^* \xrightarrow{k_q} S$$

$$S^* + HO^- \xrightarrow{k'_q} S + HO^-$$

$$S^* + HO^- \xrightarrow{k_c} SOH^{*-} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{k_p} P \\ \xrightarrow{k_d} S + HO^- \end{cases}$$

În urma excitării substratului, molecula excitată se poate dezactiva spontan (k_q) sau în urma ciocnirii cu agentul nucleofil (k'_q). O astfel de ciocnire poate să conducă și la formarea unui complex (k_c) din care să se obțină fie produsul de reacție (k_p), fie reactanții în stare inițială (k_d).

Prin aplicarea aproximației stării staționare acestui mecanism de reacție se obține următoarea dependență a reciprocelor randamentului cuantic (φ) și a concentrației agentului nucleofil:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{(k_p + k_d)\,(k'_q + k_c)}{k_p k_c} + \frac{(k_p + k_d)k_q}{k_p k_c}\,\frac{1}{C_{HO^-}} \qquad (1)$$

Datele experimentale verifică o astfel de dependență lineară între $1/\varphi$ și $1/C_{HO^-}$ — (Fig. 3):

$$\frac{1}{\varphi} = 2{,}66 + 0{,}151\,\frac{1}{C_{HO^-}} \qquad (2)$$

Relațiile (1) și (2) permit aprecierea valorilor relative ale constantelor de viteză ale reacțiilor implicate. Astfel raportul dintre ordonata la origine și panta dreptei din fig. 3 este $(k'_q + k_c)/k_q = 17{,}64$ l mol^{-1}; cunoscînd această valoare se poate aprecia că la o concentrație $C_{HO^-} = 5{,}67 \times 10^{-2}$ mol l^{-1} viteza reacției de stingere spontană devine egală cu suma vitezelor reacțiilor cu agentul nucleofil. Notînd cu α raportul k'_q/k_c, din ordonata la origine a dependenței lineare se obține $k_d/k_p = (1{,}66 - \alpha)/(1 + \alpha)$, de unde rezultă $0 \leqslant \alpha < 1{,}66$. Pentru valoarea extremă $\alpha = 0$ ($k_c \gg k'_q$) rezultă $k_d/k_p = 1{,}66$ și $k_q/k_c = 5{,}68 \times 10^{-2}$ mol l^{-1}, în timp ce pentru $\alpha \rightarrow 1{,}66$ raportul $k_d/k_p \rightarrow 0$, iar $k_q/k_c = 0{,}151$ mol l^{-1}.

Reactivitatea specifică în stare excitată a 2-clor-4-nitrodifenileterului poate fi corelată cu structura sa electronică, respectiv cu densitățile de

sarcină în prima stare excitată S_1. În diagrama din fig. 4 sînt date densitățile de sarcină în starea fundamentală și în prima stare excitată de singlet, densități calculate prin metoda SCF—CI [1].

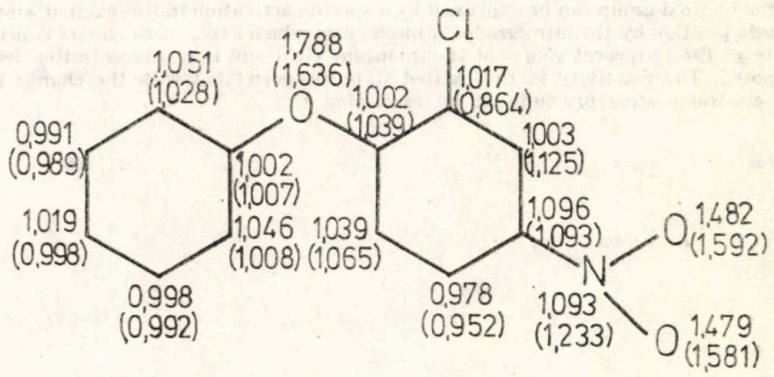


Fig. 4. Diagrama densităților de sarcină în stare fundamentală și prima stare excitată S_1 (valorile din paranteze)

Din această diagramă se observă că în starea S_1 are loc o accentuată scădere a densității de sarcină la atomul de carbon de care este legat clorul. Această diminuare a densității de sarcină, atribuită efectului grupării nitro, explică atacul nucleofil al ionului HO^- la această poziție, deci activarea specifică a moleculei în reacția de fotohidroliză.

Această corelație a reactivității cu densitățile de sarcină în prima stare de singlet, randamentele cuantice mici chiar la concentrații mari de agent nucleofil (deci timp de viață mic al speciei excitate), precum și faptul că reacția nu este fotosensibilizată de către benzofenonă, conduce la concluzia că starea excitată de singlet este specia reactivă în reacția studiată.

Rezultatele obținute ilustrează faptul că 2-clor-4-nitro-difenileterul prezintă aceeași reactivitate specifică în stare excitată a poziției *meta*, ca și cea observată în numeroasele reacții studiate de fotosubstituție nucleofilă ale nitroderivaților aromatici [2—4, 6].

BIBLIOGRAFIE

1. *C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini*, Bul. Inst. Politeh. București, sub tipar.
2. *E. Havinga, J. Cornelisse*, Pure Appl. Chem., 47,1(1976).
3. *E. Havinga, M. E. Kronenberg*, Pure Appl. Chem., 16, 137(1968).
4. *D. F. Nijhoff, E. Havinga*, Tetrahedron Letters, 47, 4199(1965).
5. *O. Kling, E. Nikolaiski, H. L. Schäfer*, Z. Elektrochem. 67, 883(1963).
6. *D. O. Döpp*, Topics in Current Chemistry, 55, 49(1975).

Reactivity in Excited State of Substituted Nitrodiphenyl Ethers. I. 2—Chloro-4-Nitro-Diphenylether

The base photohydrolysis of 2-chloro-4-nitro-diphenylether irradiated with $\lambda = 313$ nm in $10^{-3} - 10^{-1}$ mol l^{-1} NaOH at 298 K was studied. The product of the photochemical reaction was the same as for the hydrolysis in the ground state (373 K) being 2-hydroxi-4-nitro-diphenylether. The replacement of chlorine by the hydroxi group can be explained by a specific activation in the excited state of *meta* position by the nitro group. A mechanism which explains the linear dependence of the reciprocal values of the quantum yield and base concentration was proposed. The reactivity in the excited state was correlated with the change in the electronic structure induced by excitation.

C.Z.: 661.183.123
543.42

FOLOSIREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI PENTRU ELIMINAREA INTERFERENȚELOR LA DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FIERULUI DIN HIDROXIZII DE SILICIU DE PRECIPITARE

LUMINIȚA VLĂDESCU *

În această lucrare au fost stabilite condițiile de cuplare a cîtorva metode spectrofotometrice de determinare a fierului, cu procedee de schimb ionic care să permită separarea sa de elemente care pot constitui surse de erori. Reactivul folosit, servește atît ca agent de complexare permițînd separarea, cît și ca reactiv de culoare pentru dozarea fierului. Procedeele stabilite au fost aplicate la determinarea fierului din probe de hidroxizi de siliciu de precipitare.

Literatura de specialitate cuprinde numeroase metode de determinare cantitativă a fierului, între care cele spectrofotometrice ocupă un loc important.

Deoarece în cazul analizei hidroxizilor de siliciu de precipitare se pune problema determinării unor cantități foarte mici de fier, au fost selectate pentru a fi folosite în acest scop, cîteva metode sensibile care folosesc următorii reactivi de culoare: Tironul [1], Ferona [2], acidul sulfosalicilic [3] și tiocianatul de potasiu [3].

Deși cationii Na^+, K^+, Ca^{2+} și Mg^{2+} care se găsesc alături de fier în probele de analizat, nu formează combinații complexe colorate cu reactivii menționați, prezența lor poate influența rezultatele determinărilor prin modificarea tăriei ionice, sau a pH-ului.

Pentru eliminarea acestor surse de erori, în prezenta lucrare se propune cuplarea fiecăreia dintre metodele de determinare spectrofotometrică amintite mai sus, cu un procedeu de schimb ionic realizîndu-se separarea fierului de ceilalți ioni aflați în soluția de analizat și concentrarea sa. Reactivul folosit va servi în acest caz, atît ca agent de complexare permițînd separarea, cît și ca reactiv de culoare pentru dozarea fierului.

Partea experimentală

Materiale și aparate.

— Rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3.
— Rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1.

* Asistent dr., catedra Chimie analitică

— Soluții apoase cu titru cunoscut, ale ionilor Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}.
— Soluții apoase de HCl 0,5—6M și NH_3 5—25%.
— Soluțiile apoase 10^{-2}M de Tiron, Feron, acid sulfosalicilic și soluții 5% de tiocianat de potasiu în acetonă 90%
— spectrofotometru SPECOL Carl-Zeiss Jena.

Experiențele de schimb ionic au fost efectuate în coloane de sticlă de 15 cm lungime și 1 cm diametru, prevăzute cu robinet la partea inferioară și cu pîlnie picătoare cu șlif la partea superioară. În coloane s-au introdus 4—10 g de rășină schimbătoare de ioni purificată și activată prin spălare cu soluție de HCl 6M și apoi cu apă pînă la proba negativă pentru ionii Cl^{-}. Prin acest tratament s-au obținut rășinile activate în formele ionice H^{+} (cationitul) și respectiv Cl^{-} (anionitul). Pentru a trece o parte din cantitatea de rășină schimbătoare de cationi în formele ionice Na^{+} și NH_4^{+}, prin coloana cu cationit în forma H^{+} s-a trecut soluție de NaCl 10%, respectiv NH_4Cl 10%, pînă cînd pH-ul soluției efluent a devenit egal cu al soluției introduse în coloană. Final rășinile s-au spălat cu apă distilată pînă la probă negativă pentru ionii Cl^{-}.

Determinarea cantitativă a ionilor studiați s-a făcut spectrofotometric în cazul fierului, folosind reactivii menționați [1—3] și în prezență de Eriochrom negru T pentru Ca și Mg [4] și flamfotometric în cazul sodiului și potasiului.

Rezultate și discuții

Studiile asupra comportării la schimb ionic a fierului în prezența unor agenți de complexare, au arătat că acest element se regăsește cantitativ în efluent în urma trecerii sale printr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi, în următoarele condiții: în prezență de Feron 10^{-3} la pH $\geqslant$ 2,5 și rășina în forma ionică Na^{+} [5], în prezență de Tiron 10^{-3}M la pH $\geqslant$ 4,7 și rășina în forma Na^{+}[6], în prezență de acid sulfosalicilic 5—10% la pH 4—9 și rășina în forma ionică NH_4^{+}[7] și în prezență de tiocianat de potasiu 0,5—1 M, pH $>$ 2 și rășina în formele ionice H^{+} sau K^{+} [8]. În ultimul caz, lucrînd cu soluții acetonice, se asigură menținerea fierului în soluție pentru concentrații mai mici de tiocianat (0,1 M) și se realizează creșterea sensibilității metodei de determinare [9].

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru pentru cuplarea metodelor menționate de determinare spectrofotometrică a fierului, cu procedee de schimb ionic, în scopul determinării cantitative a acestui element din hidroxizi de siliciu de precipitare, a fost studiată influența formei ionice a rășinii, a pH-ului și a concentrației de reactiv asupra comportării la schimb cationic a calciului și magneziului.

În acest scop, s-au trecut pe rînd prin rășina schimbătoare de cationi adusă în forma ionică dorită, probe ce conțineau cantități cunoscute din ionul studiat în prezență de reactiv de o anumită concentrație și pH. S-a spălat rășina cu soluție de reactiv de aceeași concentrație și pH ca în probă și apoi cu apă distilată. Efluentele obținute în urma trecerii probei și a spălării rășinii, au fost colectate în fracțiuni de volum de cîte 15 ml, care s-au trecut cantitativ în baloane cotate de 25 ml și au servit la determinarea cantitativă a ionului aflat în soluție. Cantitatea de ioni fixați în rășină a fost determinată după eluare cu HCl 2M.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1. Pentru a se ușura alegerea parametrilor experimentali care să permită separarea fierului de calciu și magneziu, în același tabel au fost trecute și datele din literatură privind comportarea la schimb ionic a fierului în prezența reactivilor studiați [5—8].

După cum se vede din tabelul 1, în cazul tuturor agenților de complexare folosiți, există condiții de lucru în care fierul se comportă diferit de calciu și magneziu în contact cu o rășină schimbătoare de cationi. Astfel, calciul și magneziul sînt reținuți de către cationit, indiferent de forma ionică a acestuia și de pH, pentru concentrațiile de reactiv studiate, în timp ce comportarea fierului este dependentă de variația parametrilor experimentali. O trecere parțială a calciului și magneziului în efluent se observă în cazul folosirii acidului sulfosalicilic 5% la pH 8—9.

Pe baza datelor obținute au fost aleși acei parametri experimentali care să asigure trecerea integrală a fierului în efluent și reținerea cantitativă a calciului și magneziului în rășină în condiții cît mai apropiate de cele cerute de determinarea spectrofotometrică a fierului și anume: în prezență de Feron 10^{-3}M la pH $\geqslant$ 2,5, rășina (Na^+); în prezență de Tiron 10^{-3}M la pH $\geqslant$ 4,7, rășina (Na^+); în prezență de acid sulfosalicilic 5% în domeniul de pH 4—5, rășina (NH^+_4); în prezență de tiocianat de potasiu 0,5 M și HCl 0,1 M în soluție apoasă, sau reactiv 0,1 M în soluție 90% acetonă.

Deci, fierul poate fi determinat spectrofotometric, în condiții optime, în probe în care există calciu și magneziu, prin trecerea soluției de analizat preparată pentru determinare, printr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi în forma ionică adecvată, spălarea rășinii cu apă distilată, colectarea tuturor soluțiilor efluent în baloane cotate de 25 ml și măsurarea absorbției. În cazul în care metoda de determinare spectrofotometrică reclamă lucrul la un pH diferit de cel cerut de realizarea separării, se ajustează pH-ul la valoarea dorită, înainte de citirea absorbanței.

Aplicații.

Procedeele de determinare a fierului prin cuplarea metodei spectrofotometrice cu separarea sa de calciu și magneziu cu ajutorul unei rășini schimbătoare de ioni, folosind ca agent de complexare însăși reactivul de culoare, au fost verificate prin aplicarea lor pe amestecuri sintetice ce conțineau ioni Fe^{3+}, Ca^{2+}, și Mg^{2+} în raporturi de la 1 : 1 : 1 la 1 : 100 : : 100. Rezultatele prezentate în tabelul 2 arată o bună concordanță între cantitățile de fier luate în probe și cele determinate după trecerea prin coloana cu rășină.

Procedeele de schimb ionic — determinare spectrofotometrică au fost aplicate la analiza fierului din soluții obținute prin dezagregarea unor probe de hidroxizi de siliciu de precipitare.

Rezultatele din tabelul 3 arată o bună concordanță între conținutul de fier al acestora, determinat prin aplicarea celor patru metode discutate și datele obținute prin spectrometrie de absorbție atomică.

Tabelul 1

Influența agentului de complexare, a pH-ului și a formei ionice a rășinii asupra comportării la schimb cationic a calciului, magneziului și fierului.

Agent de complexare		pH	Forma ionică a rășinii	Mg (II)			Ca (II)			Fe (III)		
Denumire	Conc.			Luat în probă mg	Determinat		Luat în probă mg	Determinat		Luat în probă mg	Determinat	
					R mg	S mg		R mg	S mg		R mg	S mg
Feron	10^{-3}M	5	H^+	0,046	0,042	—	0,040	0,040	—	0,028	—	0,026
	10^{-3}M	2,5	H^+	0,046	0,044	—	0,040	0,038	—	0,028	0,012	0,017
	10^{-3}M	4	H^+	0,046	0,046	—	0,040	0,041	—	0,028	—	0,030
	10^{-3}M	1,5	Na^+	0,046	0,044	—	0,040	0,042	—	0,028	0,008	0,021
	10^{-3}M	2,5	Na^+	0,046	0,050	—	0,040	0,046	—	0,028	—	0,026
	10^{-3}M	5	Na^+	0,046	0,043	—	0,040	0,037	—	0,028	—	0,028
Tiron	10^{-1}M	4,7	H^+	0,046	0,048	—	0,040	0,045	—	0,1112	0,1104	—
	10^{-1}M	3	Na^+	0,046	0,046	—	0,040	0,040	—	0,1112	—	0,1118
	10^{-3}M	4,7	Na^+	0,046	0,045	—	0,040	0,036	—	0,1112	—	0,1108
Acid sulfosalicilic	5%	4—5	NH_4^+	4,6	4,4	—	0,040	0,040	—	5,6	—	5,6
	5%	8—9	NH_4^+	0,046	—	0,038	0,040	0,044	0,044	5,6	—	5,4
KSCN	2M	2	K^+	0,046	0,046	—	0,040	0,040	—	5,6	2,8	2,8
KSCN HCl	0,5M 1M		H^+	0,046	0,046	—	0,040	0,036	—	5,6	—	5,6
KSCN acetonă	0,1M 90%		H^+	0,046	0,044	—	0,040	0,038	—	0,28	—	0,28

Tabelul 2

Rezultatele determinării fierului din amestecuri sintetice prin aplicarea procedeului de cuplare a unei metode spectrofotometrice cu separarea prin schimb ionic.

Reactiv	Fe(III)		Raport Fe : Mg : Ca în probă
	În probă mg	Determinat mg	
Feron	0,111	0,114	1 :1 :1
	0,028	0,032	1 :10 :10
	0,028	0,026	1 :100 :100
Tiron	0,111	0,116	1 :1 :1
	0,111	0,107	1 :10 :10
	0,111	0,118	1 :100 :100
Acid sulfosalicilic	0,560	0,553	1 :1 :1
	0,560	0,564	1 :10 :10
	0,560	0,568	1 :100 :100
Tiocianat de potasiu	0,560	0,552	1 :1 :1
	0,280	0,274	1 :10 :10
	0,280	0,283	1 :100 :100

Tabelul 3

Rezultatele determinării fierului din probe de hidroxizi de siliciu de precipitare.

Tip hidroxid	Conţinut fier determinat		
	Metoda schimb ionic-spectrofotometrie		Metode de absorbţie atomică
	Reactiv	Fe_2O_3 %	Fe_2O_3 %
A	Feron	0,020±0,06	0,0193±0,008
	Tiron	0,019±0,06	
	Acid sulfosalicilic	0,024±0,05	
	Tiocianat de potasiu	0,020±0,08	
B	Feron	0,055±0,08	
	Tiron	0,060±0,05	
	Acid sulfosalicilic	0,072±0,04	0,060±0,013
	Tiocianat de potasiu	0,064−0,06	

Concluzii

Prin cuplarea metodelor de determinare spectrofotometrică a fierului în prezenţa reactivilor Feron, Tiron, acid sulfosalicilic şi tiocianat de potasiu cu procedee de schimb ionic în anumite condiţii de lucru, se realizează eliminarea interferenţelor celorlalţi ioni prezenţi în soluţie, în cazul analizei hidroxizilor de siliciu de precipitare.

Prin simpla trecere a probei de analizat în prezența reactivului de culoare, în condițiile de lucru stabilite, printr-o coloană cu rășină schimbătoare de ioni, se realizează separarea fierului de ceilalți cationi din soluție, iar efluentul colectat la balon cotat servește direct pentru determinarea cantitativă, a fierului, prin măsurarea absorbției, fără a mai fi necesară adăugarea altor reactivi.

Procedeele de lucru au fost aplicate atît pe amestecuri sintetice, cît și pe soluții obținute prin dezagregarea unor probe de hidroxizi de siliciu de precipitare.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Morin, Y. P. Scharff*, Anal. Chim. Acta, *60*, 101 (1972).
2. *J. H. Yoe*, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 4139 (1932).
3. *M. Zimmermann*, „Photometric Metal and Water Analysis", W. V. C., M. B. H., Stuttgart, 1962, Section B—b 6/1 (61) și 6/2 (61).
4. *E. Aubary, Y. M. Harvey*, Analyt. Chem., *25*, 493 (1953).
5. *L. Vlădescu, C. D. M. Pop.*, Rev. Roumaine Chim., *26*, 1019 (1981)
6. *L. Vlădescu, S. Ghinea*, Rev. Roumaine Chim., *27*, 000 (1982).
7. *Gr. Popa, L. Vlădescu*, Rev. Roumaine Chim. *22*, 725 (1977).
8. *L. Vlădescu*, Rev. Chim. (București), *29*, 80 (1978).
9. *L. Vlădescu, H. Hurwitz*, Rev. Roumaine Chim., *25*, 135 (1980).

Utilization of Ion Exchange Resins for the Elimination of Interferences in Spectrophotometric Determination of Iron in Silicium Hydroxide

Four combined spectrophotometric-ion exchange methods for the quantitative determination of iron in silicium hydroxide are proposed. The reagents are used both as complexing agents which allow the ion exchange separation of other elements and as colour reagents for iron.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1983

Nabil Hussein El Sayed Khamiss — Studiul unor compuși naturali din clasa terpenoidelor și flavonelor, posibilități de valorificare. (10.I.1983).

Olimpia Mioara Zdrafcu — Combinații complexe ale elementelor grupei a VI-a secundare. (15.II.1983)

Langshaw Boutet Vielka — Funcții de abatere de la idealitate din date de echilibru lichid-vapori. (18.II.1983)

Rajaofanova Joseph Victor — Relații între proprietăți și activitatea catalizatorilor zeolitici în reacții de cracare și izomerizare a hidrocarburilor. (28.II.1983)

Mahmoud Fahmy Abd El Aal Ismail — Sinteze și spectre optice și R.M.N. ale unor noi săruri de piriliu și piridiniu (1.IV.1983)

Marius Octavian Beghecian — Sinteza și copolimerizarea N-metiloacrilamidei și eterilor normali C_1-C_4 ai acesteia (12.V.1983)

Cezar Mihai Bendic — Reactivitatea moleculelor aromatice în stări excitate. (13.V.1983)

Ion Dragnea — Acțiunea sulfaților și a adaosurilor mixte cu sulfați asupra formării clincherului de ciment portland (14.V.1983)

Octavian Savin — Noi compuși mezomorfi. (6.VI.1983)

Emilia Bay — Aliajemetal-Fosfar. (14.VI.1983)

Mircea Alexandru Mateescu — Compuși organici polihidroxilici funcționalizați cu aplicare în diferite sisteme cromatografice și în reacții pe suport solid. (4.VII.1983)

Hassan Ahmed Azab — Metode pentru etalonarea pX-metrelor. (4.VII.1983)

Mirel Drăghici — Metode fizice de separare și analiză a componentelor hîrtiei. (4.VII.1983)

Mohamed Abdel Khalek Ali Mansour — Cinetica chimică a unor reacții redox în sisteme cu combinații coordinative de metale tranziționale. (7.VII.1983)

Hamed Mohamed Ahmed Abu El-Nader — Studiul cinetic al unor reacții în soluție. (7.VII.1983)

Vintilă Teodoru Văcariu — Metode noi de separare și determinare cromatografică a unor metale radioactive. (9.VII.1983)

Sergiu Ivancenco — Sinteza unor derivați S-trizinici cu proprietăți antioxidante. (18.X.1983)

Valentina Bălan——Eliminarea pe cale chimică a depunerilor de cenușă și zguri provenite din arderea cărbunilor fosili (28.X.1983)

Stelian Neagoe — Tiocomplecși. (12.XI.1983)

Ana Maria Oancea — Studii de relaxare chimică prin metoda saltului de temperatură asupra unor procese cu transfer de proton în medii organice. (12.XI.1983)

Anton Dan Ciomîrtan — Contribuții prin studiul cu raze X asupra determinărilor analitico-structurale ale unor sisteme de combinații anorganice. (16.XI.1983)

Valentin Mincu — Contribuții la studiul structurii combinațiilor coordinative prin metoda magnetochimică. (19.XI.1983)

Nicolae Angelescu — Betoane cu dozaj redus de ciment (10.XII.1983)

c. 1615 — I. P. INFORMAȚIA

40480

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ELECTROTEHNICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE, ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCŢII DE MAŞINI TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE

apare în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЁТНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ – САМОЛЁТОСТРОЕНИЕ, ХИМИЯ, МЕТАЛУРГИЯ

продолжает прежних научных периодических журналов. „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS, ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées" Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS, ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES, TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356

Lei 35